

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-330254

出 願 人

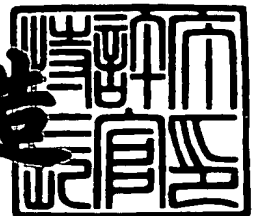
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2001年 7月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3067206

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2033820266  
【提出日】 平成12年10月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01F 10/14  
C01G 49/00  
C22C 38/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 平本 雅祥

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 松川 望

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 小田川 明弘

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 飯島 賢二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 榊間 博

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-249340

【出願日】 平成12年 8月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気抵抗素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも 1 つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しやすい自由磁性層であり、前記自由磁性層が、少なくとも 1 層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、かつ電流が流れる素子面積が  $1000 \mu m^2$  以下であることを特徴とする磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 2】 自由磁性層の面積が、素子面積よりも広いことを特徴とする請求項 1 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 3】 非磁性体層の内、少なくとも 1 層の厚み  $d$  が、 $2.6 < d < 10 \text{ nm}$  の範囲である請求項 1 又は 2 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 4】 自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より  $m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$  とすると、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、 $m$  が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と実質的に等しい請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 5】 自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より  $m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$  とすると、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、 $m$  が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と異なる請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 6】 非磁性体層の内、少なくとも 1 層の厚み  $d$  が、 $0.3 < d < 2.6 \text{ nm}$  の範囲である請求項 1 又は 2 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 7】 自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より  $m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$  とすると、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、 $m$  が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と異なる請求項 6 記載の磁気抵抗

素子。

【請求項 8】 自由磁性層が中間層側より、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2 の少なくとも 3 層より構成され、前記磁性体層 1 の平均膜厚を  $d_1$ 、平均飽和磁化を  $M_1$ 、前記磁性体層 2 の平均膜厚を  $d_2$ 、平均飽和磁化を  $M_2$  とすると、

$$1. \quad 1 < (M_1 \times d_1 + M_2 \times d_2) / S < 20$$

(ここで  $S$  は、 $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2$  の絶対値)で、かつ、

$$M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 > 0$$

であるとき実効膜厚  $d_{11}$  を

$$d_{11} = (M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2) / M_1$$

$$M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 < 0$$

であるとき実効膜厚  $d_{22}$  を、

$$d_{22} = (M_2 \times d_2 - M_1 \times d_1) / M_2$$

とし、前記実効膜厚と自由磁性層面より求められる、外部磁界の印可方向における前記自由磁性層面内の反磁界係数を  $N_m$  とすると、 $N_m < 0.02$  であることを特徴とする請求項 5 または 7 に記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 9】  $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$  であるとき、磁性層 2 を構成する磁性材料が軟磁性材料または硬質磁性材料で、磁性層 1 を構成する磁性材料が少なくとも中間層との界面において高スピン分極率材料である請求項 5 または 7 または 8 のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 10】 少なくとも 1 層の自由磁性層が中間層側より、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2 の少なくとも 3 層より構成され、前記磁性体層 1 の平均膜厚を  $d_1$ 、平均飽和磁化を  $M_1$ 、前記磁性体層 2 の平均膜厚を  $d_2$ 、平均飽和磁化を  $M_2$  とすると、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$  である請求項 5 または 7 ～ 9 のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 11】 少なくとも 1 層の自由磁性層が中間層側より、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2、非磁性体層 2、磁性体層 3 の少なくとも 5 層より構成され、前記磁性体層  $n$  の平均膜厚を  $d_n$ 、平均飽和磁化を  $M_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) とすると、 $M_3 \times d_3 > M_1 \times d_1$  かつ  $M_3 \times d_3 > M_2 \times d_2$  であり、磁性体層 1 と磁性体層 2 の結合磁界の大きさが、磁性層 3 のメモリ反転磁界よりも小さく、

磁性層 3 の磁化のメモリ方向を前記メモリ反転磁界以下かつ前記結合磁界以上の磁界を印加しておくことで、前記磁性体層 3 の磁化状態を検出する請求項 5 または 7 ～ 1 0 のいずれかに磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 1 2】 少なくとも 1 層の自由磁性層が、2 層の中間層に挟まれた構成を持ち、前記自由磁性層の少なくとも 1 層が、磁性体層と、非磁性体層が交互に積層された構成を持つ請求項 5 または 7 ～ 1 1 いずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 1 3】 少なくとも 1 層の自由磁性層が、2 層の中間層に挟まれた構成を持ち、前記自由磁性層が、 $2n$  層 ( $n = 1, 2, \dots$ ) の磁性体層と、 $2n - 1$  層の非磁性体層が交互に積層された構成を持つ請求項 1 2 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 1 4】 少なくとも、固定磁性層 1、中間層 1、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2、中間層 2、固定磁性層 2 が順に形成された構成を持ち、前記磁性体層  $n$  の平均膜厚を  $d_n$ 、平均飽和磁化を  $M_n$  ( $n = 1, 2$ ) とすると、 $M_2 \times d_2 \neq M_1 \times d_1$  であることを特徴とする請求項 1 3 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 1 5】 少なくとも 1 層の自由磁性層が、2 層の中間層に挟まれた構成を持ち、前記自由磁性層が、 $2n + 1$  層 ( $n = 1, 2, \dots$ ) の磁性体層と、 $2n$  層の非磁性体層が交互に積層された構成を持つ請求項 1 2 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 1 6】 少なくとも、固定磁性層 1、中間層 1、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2、非磁性体層 2、磁性体層 3、中間層 2、固定磁性層 2 が順に形成された構成を持ち、前記磁性体層  $n$  の平均膜厚を  $d_n$ 、平均飽和磁化を  $M_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) とすると、 $M_3 \times d_3 + M_1 \times d_1 \neq M_2 \times d_2$  であることを特徴とする請求項 1 5 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 1 7】 自由磁性層を構成する磁性体層のうち少なくとも 1 層が、残りの磁性体層と異なる大きさの保持力あるいは飽和磁化を有する請求項 1 ～ 1 6 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 1 8】 自由磁性層が中間層側より、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁

磁性体層 2 の少なくとも 3 層で構成された請求項 6 ～ 9 記載の磁気抵抗素子において、前記磁性体層 1 の平均膜厚と平均飽和磁化の積を  $M1 \times d1$ 、前記磁性体層 2 の平均膜厚と平均飽和磁化の積を  $M2 \times d2$  とし、 $M2 \times d2 > M1 \times d1$  である少なくとも 1 つの磁気抵抗素子を素子 A とし、 $M1 \times d1 > M2 \times d2$  である自由磁性層もしくは、磁性体のみで構成された自由磁性層を持つ磁気抵抗素子を素子 B とし、前記素子 A 及び前記素子 B が、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子 A 及び前記素子 B の互いの出力を加算または減算をすることを特徴とする 2 対の素子を組み合わせた磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 19】 少なくとも 1 層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも 1 つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転が困難な固定磁性層であり、かつ前記固定磁性層が下地層または反強磁性体層と接し、かつ電流が流れる素子面積が  $1000 \mu m^2$  以下であることを特徴とする磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 20】 固定磁性層が少なくとも 1 層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、前記非磁性体層の厚み  $d$  が  $0.3 < d < 2.6 \text{ nm}$  の範囲である請求項 19 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 21】 固定磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より  $m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $Mm$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $Mm \times d_m$  とすると、 $m$  が奇数である  $Mm \times d_m$  の総和が、 $m$  が偶数である  $Mm \times d_m$  の総和と実質的に等しい請求項 20 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 22】 固定磁性層が中間層側より、 $2n$  層の磁性体層と  $2n - 1$  層の非磁性体層が交互に積層された磁気抵抗素子を素子 A とし、固定磁性層が中間層側より、 $2n + 1$  層の磁性体層と  $2n$  の非磁性体層が交互に積層された磁気抵抗素子を素子 B とし ( $n = 1, 2, 3 \dots$ )、前記素子 A 及び前記素子 B の自由磁性層が、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子 A 及び前記素子 B の互いの出力を加算または減算をすることを特徴とする 2 対の素子を組み合わせた請求項 20 または 21 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 23】 非磁性体層の少なくとも一部が酸化物、窒化物、炭化物、硼

化物から選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1～22のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項24】 非磁性体層が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた少なくとも一層の非磁性体と、少なくとも一層の非磁性金属との多層膜である請求項23記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項25】 下地層がFe、Co、Niを除く、IVa～VIaおよびVII I およびCuより選ばれた少なくとも1種の元素からなる請求項19～24のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項26】 下地層が、磁性体層と接し、前記下地層と前記磁性体層がfccまたはhcp構造から選ばれた少なくとも1つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記磁性体層がいずれもbcc構造である請求項19～24のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項27】 反強磁性体層が、Mn、Tc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Alから選ばれた少なくとも1種とCrよりなることを特徴とする請求項19～24のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項28】 反強磁性体層が、組成式  $\text{Cr}_{100-X} \text{Me}_X$  (MeはRe、Ru、Rhから選ばれた少なくとも1種) で表され、 $0.1 \leq X \leq 20$  (原子量%) の範囲である請求項27記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項29】  $\text{Mn}_{100-X} \text{Me}_X$  (MeはPd、Ptから選ばれた少なくとも1種) で表され、 $40 \leq X \leq 55$  (原子量%) の範囲である請求項19～24のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項30】 反強磁性体層が下地層上に形成され、前記下地層と前記反強磁性体層がfcc、fct、hcpまたはhct構造から選ばれた少なくとも1つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記反強磁性体層がいずれもbcc構造である請求項19～24、27～29のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項31】 反強磁性体層が、 $\text{Mn}_{100-X} \text{Me}_X$  (MeはPd、Ptから選ばれた少なくとも1種) で表され、



$40 \leq X \leq 55$  (原子量%)

の範囲であり、下地層がNiFeまたはNiFeCrであり、

少なくとも300℃以上で熱処理をすることを特徴とする請求項29または30記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項32】 少なくとも反強磁性体と接する磁性体層が、Coである請求項19～24、27～31のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項33】 少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、酸素または窒素または炭素から選ばれた少なくとも1種の元素を含有する強磁性体である請求項1～32のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項34】 少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、アモルファス強磁性体である請求項1～33のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項35】 固定磁性層の層厚を $d_f$ 、反強磁性体の厚みを $d_a$ とすると  
 $2 \leq d_f \leq 50 \text{ nm}$ 、  
 $5 \leq d_a \leq 100 \text{ nm}$   
 $0.1 \leq d_f / d_a \leq 5$

の範囲である請求項19～24、27～34のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項36】 請求項1～35のいずれかに記載の磁気抵抗素子が、下部電極上に形成され、前記下部電極が、金属多層膜であることを特徴とする磁気抵抗メモリ素子。

【請求項37】 金属多層膜が、Ag、Au、Al、Cuから選ばれた少なくとも1種を主組成とする高導電性金属層と、IVa～VIaおよびVIIから選ばれた少なくとも1種を主組成とする元素、あるいは導電性酸化物、導電性窒化物、導電性炭化物より選ばれた粒成長抑制層との多層膜である請求項36記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項38】 中間層が酸素、窒素、炭素、硼素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む絶縁体または半導体である請求項1～37のいずれかに記載の磁

気抵抗メモリ素子。

【請求項 3 9】 中間層が遷移金属から選ばれた少なくとも 1 種の元素、あるいは遷移金属と酸素、窒素または炭素から選ばれた少なくとも 1 種の化合物導電性材料であり、かつ素子面積が  $0.01 \mu\text{m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 8 のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 4 0】 少なくとも中間層を挟む磁性層のうち、少なくとも一つの磁性層の少なくとも一部が、酸素、窒素または炭素を含有する強磁性体、またはアモルファス強磁性体である請求項 3 9 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 4 1】 自由磁性層を磁気メモリ層とする請求項 1 ～ 4 0 のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 4 2】 自由磁性層の少なくとも一部をフラックスガイドとしてもちいる請求項 1 ～ 4 1 のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 4 3】 自由磁性層の素子形状の最長幅を  $a$ 、最短幅を  $b$  とすると、 $a/b$  が  $1.5 < a/b < 10$  以下である請求項 1 ～ 4 2 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 4 4】  $300^\circ\text{C}$  以上  $450^\circ\text{C}$  以下のプロセス熱処理後に、 $200^\circ\text{C}$  ～  $400^\circ\text{C}$  の磁場中熱処理を施すことを特徴とする請求項 1 ～ 4 3 のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子の製造方法。

【請求項 4 5】 少なくとも  $300^\circ\text{C}$  以上  $450^\circ\text{C}$  以下の磁場中熱処理を施す請求項 1 ～ 4 3 のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子の製造方法。

【請求項 4 6】 基板上に少なくとも 1 層の反強磁性体層、固定磁性層、中間層および自由磁性層からなる多層膜を形成後、 $200^\circ\text{C}$  以上  $350^\circ\text{C}$  以下の温度下で磁場中熱処理を行う、一軸異方性形成工程後、さらに  $300^\circ\text{C}$  以上  $450^\circ\text{C}$  以下の還元雰囲気中で熱処理を行う、還元工程を施すことを特徴とする請求項 1 ～ 4 3 いずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子の製造方法。

【請求項 4 7】 請求項 1 ～ 4 3 のいずれかに記載の磁気抵抗メモリ素子を複数個搭載し、且つ電磁波による通信情報を磁気抵抗素子の自由磁性層に保存することを特徴とした情報通信端末。

【請求項 4 8】 少なくとも、固定磁性層 1、中間層 1、自由磁性層 1、非磁性導電層、自由磁性層 2、中間層 2、固定磁性層 2 が順に形成された構成を持ち

、前記自由磁性層 1 または前記自由磁性層 2 の少なくとも 1 方が、磁性体層と、非磁性体層が交互に積層された構成を持つ請求項 1 2 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 4 9】 非磁性導線層と介して隣り合う磁性体層の磁化方向が、互いに反平行であることを特徴とする請求項 4 8 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 5 0】 非磁性導電層が、非磁性導電体であり、前記導電性接続層のあつみが、2. 6 nm 以上 5 0 nm 以下であることを特徴とする請求項 4 8 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 5 1】 4 層の固定磁性層と、2 層の自由磁性層と、4 層の中間層からなる磁気抵抗素子において、前記自由磁性層 1 または前記自由磁性層 2 の少なくとも 1 方が、磁性体層と、非磁性体層が交互に積層された構成を持つ請求項 1 2 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 5 2】 少なくとも、固定磁性層、中間層、自由磁性層を 1 組もつ構成を持ち、前記自由磁性層が、バッファ層と接し、前記バッファが前記バッファ層と接する磁性体組成に、非磁性元素を 1 0 % 以上 5 0 % 以下含み、且つ飽和磁化が 0. 2 T 以下の組成である磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 5 3】 バッファ層中に、少なくとも Cr、Mo、W から選ばれた 1 種が含まれる請求項 5 2 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【請求項 5 4】 自由磁性層が少なくとも 1 層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層で構成され、前記磁性体層の膜厚の合計が、少なくとも 4 nm であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 3 記載の磁気抵抗メモリ素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、情報通信端末などに使用される磁気ランダム・アクセス・メモリ（MRAM）等に広く使用される磁気抵抗素子および製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

強磁性体／中間層／強磁性体を基本構成とする多層膜に中間層を横切るように電流を流した場合、中間層がトンネル絶縁層であるときスピントネル効果、また中間層がCuなどの導電性金属であるときCPP (Current perpendicular to the plane) GMR効果による磁気抵抗効果が生じることが知られている。何れの磁気抵抗効果も、中間層を挟む磁性体間の磁化相対角の大きさに依存し、前者では、両磁性体間に流れるトンネル電子の遷移確率が相対角に応じて変化すること、また後者では、スピン依存散乱が変化することにより生じると説明されている。

## 【0003】

このTMR素子の磁気ヘッドあるいは、MRAMへ用いる場合には、中間層を挟む2層の磁性体の一方をFeMnやIrMnといった反強磁性材料と積層することで外部磁界に対して磁化回転が困難な固定磁性層とし、残りの一方を外部磁界にたいして磁化回転が容易な自由磁性層層として用いるスピバルブ型として用いることが提案されている（日本応用磁気学会 第112回研究会資料）。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの垂直電流型磁気抵抗素子を例えば磁気ヘッド、あるいはMRAMのメモリ素子への応用する場合、高磁気記録密度、高メモリ実装密度の要求から、例えばテープメディアの再生素子としては、電流が流れる中間層の面積（素子面積）は、数 $1000\mu\text{m}^2$ 以下が必要となり、HDDまたはMRAM等では数 $\mu\text{m}^2$ 以下なることが要求される。比較的素子面積が大きな場合、自由磁性層内に磁区が形成されやすく、このために再生素子としては磁壁移動によるバルクハウゼンノイズ、またMRAMのメモリ動作としてはスイッチング磁化の不安定性が課題となる。また素子面積に対して自由磁性層の膜厚が無視できなくなる領域では、形状異方性による反磁界が大きくなるために、特に再生ヘッドとして用いる場合では抗磁力の増大にともなう再生感度の低下が課題となり、MRAMのメモリとして用いる場合では、反転磁界の増大が課題となる。

## 【0005】

反磁界を抑制するためには、自由磁性層の膜厚を薄くすればよい。しかしなが

らサブミクロン以下では、反磁界抑制のために必要な磁性層の膜厚は1 nm以下となり、磁性体の物理的膜厚限界となる。

#### 【0006】

また、TMR素子をMRAMにする場合、半導体プロセスの水素シンターや、パッシベーション作製プロセスにおいて400℃程度の熱処理が行われる。しかしながら、従来のIrMnやFeMnを磁性層と接した固定層では、300℃程度以上で、Mnの拡散によって、磁性層のスピンの分極率が低下と、反強磁性体の組成ずれによるピン磁界の低下により、MRが低下することが報告されている（S.Cardoso et.al. J.Appl.Phys.87,6058 (2000)）。

#### 【0007】

また、従来考案されている不揮発性MRAM素子の読み出し方法は、スイッチ素子および電極と直列につながれた少なくとも1つの磁気抵抗素子の全抵抗に対し、磁気抵抗素子の磁気抵抗変化を読み出しているために、素子抵抗やスイッチ素子、電極抵抗のバラツキが大きいと読み出しが困難になる。あるいはS/Nを上げるために素子をリファレンス素子との作動電圧で読み出す方法も考案されているが、この場合、リファレンス素子を必要とするために素子の高集積化の課題となる。（日本応用磁気学会 第112回研究会資料）。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成する本発明は、少なくとも1層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも1つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しやすい自由磁性層であり、前記自由磁性層が、少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、かつ電流が流れる素子面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子である。本発明のように自由磁性層を磁性体層と非磁性体層との多層構造にすることで、素子面積が小さくなるにつれ増大する反磁界を抑制することが可能となる。ここで磁性体層、非磁性体層はそれぞれ、層内で単一層材料で形成されていても良く、また磁性体層が複数の磁性材料で、非磁性体層が複数の非磁性材料で多層化されていてもよい。また自由磁性層は、固定磁性層

を磁化回転させる大きさを持つ外部磁界に対して、\* 5 0 0 e (4 k A / m) 程度以上小さな値で磁化回転が可能であればよい。また本発明をメモリとして使用する場合には、1 0 e 以上、5 0 0 0 e 以下の値で磁化回転が可能であればよい。

## 【 0 0 0 9 】

また磁性層は少なくとも中間層界面 0. 5 nm 近傍において、CoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoNb, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr, もしくは CoMnB 等の Co 系アモルファス材料、あるいは FeSiNb, Fe(Si, Al, Ta, Nb, Ti)N 等の Fe 基微結晶材料、。あるいは、Fe, Co, Ni から選ばれた金属強磁性元素を 50% 以上含む磁性体で、例えば FeCo 合金、NiFe 合金、NiFeCo 合金、その他、FeCr, FeSiAl, FeSi, FeAl, FeCoSi, FeCoAl, FeCoSiAl, FeCoTi, Fe(Ni)CoPt, Fe(Ni)(Co)Pd, Fe(Ni)(Co)Rh, Fe(Ni)(Co)Ir, Fe(Ni)(Co)Ru 等の強磁性、あるいは希薄磁性合金、また FeN, FeTiN, FeAlN, FeSiN, FeTa<sub>3</sub>N, FeCoN, FeCoTiN, FeCoAlN, FeCoSiN, FeCoTa<sub>3</sub>N 等の窒化物、また Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, あるいは XMnSb, (X は、Ni, Cu, Pt から選ばれた少なくとも一つ), LaSrMnO, LaCaSrMnO, CrO<sub>2</sub> のハーフメタリック、あるいは、ペロブスカイト型酸化物、MnZn フェライト, NiZn フェライト等のスピネル型酸化物、ガーネット型酸化物等を 50% 以上含んでいる強磁性体またはフェリ磁性体であることが好ましい。

## 【 0 0 1 0 】

また本発明は、自由磁性層の面積が、素子面積よりも広いことを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子である。自由磁性層の面積が、素子面積とほぼ等しい場合には、自由磁性層のエッジ部に発生する磁区構造の乱れの影響により MR が低下することになる。本発明では素子面積に対して、自由磁性層の面積を大きくし、かつ自由磁性層が素子面を十分覆うように作製することで、自由磁性層のエッジ部が、素子面積から離れた場所に位置させ、磁気抵抗に寄与する自由磁性層内の磁化方向を実質的に均一にすることができる。

## 【 0 0 1 1 】

また本発明は、非磁性体層の内、少なくとも 1 層の厚み d が、 $2.6 < d < 10 \text{ nm}$  の範囲である垂直電流型磁気抵抗素子である。非磁性体層の厚みが、このような範囲であることで、自由層の磁化回転が容易になる。これは、非磁性体層の両側

に位置する磁性体層間が、形状異方性により発生させる磁極同士が、互いに静磁結合することで、反磁界エネルギーを減少させるためであると思われる。またさらに自由磁性層を本発明のような構造とすることで、磁区が単純化され高いMRを得ることができる。dが10nm以上となると磁性体層間の静磁結合が弱まり、抗磁力が増大する。一方、dが2.6nm以下となると後述のように交換結合が支配的となる。また磁性体層の厚みとしては適度な静磁結合が行われる1nm以上100nm以下が望ましい。非磁性体としては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Al、SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>N、TiO、TiN、TiC、HfO<sub>2</sub>、HfN、HfC、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaC、BN、B<sub>4</sub>Cを始め、非磁性の金属、酸化物、窒化物、炭化物など何れであってもよく、好ましくは、200℃～400℃の熱処理において、磁性体層と相互拡散を起こしにくい材料であればよい。

## 【0012】

また本発明は、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側よりm (m=1, 2, ...) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層mとし、前記磁性体層mの平均飽和磁化M<sub>m</sub>と平均膜厚d<sub>m</sub>の積をM<sub>m</sub>×d<sub>m</sub>とすると、mが奇数であるM<sub>m</sub>×d<sub>m</sub>の総和が、mが偶数であるM<sub>m</sub>×d<sub>m</sub>の総和と実質的に等しい垂直電流型磁気抵抗素子である。本発明のような構成であることで、磁性体層からの漏れ磁界が閉磁され、磁区が単純化されることで、外部磁界に対する磁化応答性が高く、高MRを有する磁気抵抗素子を得ることができる。

## 【0013】

尚、本明細書内における飽和磁化とは、自由磁性層を構成するそれぞれの磁性体層が、素子使用条件下の大きさを持つ外部磁界を印加時に実効的に取りうる磁化の値を意味する。すなわち、通常材料組成によって決定される飽和磁化とは異なる。これは本明細書の内、特に1層あたりの厚みが数nm程度の磁性体層においては、磁性体層が形成された下地の種類、あるいは、その磁性体層の成長過程によって変化する実質的な膜密度、膜構造あるいは膜厚に応じて取りうる磁区形態などが異なるためである。

## 【0014】

また本発明は、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側よりm (m=1

、2、・・・) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$  とすると、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、 $m$  が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と異なる垂直電流型磁気抵抗素子である。先の発明においては、自由磁性層を構成する磁性体層間の漏れ磁束が主に静磁結合によって閉じる。従って、自由磁性層に形状異方性を持つように加工を施しても、通常単層の磁性膜で見られる磁化の2安定状態が実現し難く、例えば自由磁性層をメモリとするデバイスへの応用が困難となる。本発明のように、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和と、 $m$  が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和とが異なるようにすることで、磁化反転が容易で且つ磁化の2安定状態を持つ磁気抵抗素子可以实现できる。

## 【0015】

また本発明は、非磁性体層の内、少なくとも1層の厚み  $d$  が、 $0.3 < d < 2.6$  nm の範囲である垂直電流型磁気抵抗素子である。非磁性体層の厚みが、このような範囲にあることで、自由層の磁化回転が容易になる。これは非磁性体層に隣り合う磁性体層間が、反強磁性結合を行うことで、反磁界エネルギーを減少させるためであると思われる。またさらに自由磁性層を本発明のような構造とすることで、磁区が単純化され高いMRを得ることができる。 $d$  が0.3以下となると熱安定性が劣化する。また  $d$  が2.6 nm 以上では先述の静磁結合が支配的となる。また、さらに260℃以上の熱処理では、さらに好ましくは  $d$  は0.8～2.6 nm の範囲がよい。また磁性体層の厚みとしては、適度な反強磁性結合が行われる0.5 nm 以上100 nm 以下程度であることが望ましい。

## 【0016】

非磁性体としては導電性を持つ金属、あるいは金属化合物であれば何れでも良いが、特にCu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Osがよい。またはこれらの金属の合金、あるいはこれらの金属元素を50%以上含む合金または化合物であっても良い。特に、前記合金あるいは前記化合物は熱安定性に優れ、またCPPGMRとして用いる場合、素子抵抗を向上させる。

## 【0017】

また本発明は、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より  $m$  ( $m = 1$



、2、・・・) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$  とすると、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、 $m$  が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と異なる垂直電流型磁気抵抗素子である。奇数番号の層と偶数番号の層の  $M_m \times d_m$  が同じである場合、磁性体層間が反強磁性結合を行っているために外部磁界が弱いとき磁化回転が行われ難い。反磁界が増大しない程度の差を設けることで外部磁界に対しさらに磁化回転が可能となり、低反転磁界と高MRを有する磁気抵抗素子の実現できる。

## 【0018】

また本発明は、自由磁性層が中間層側より、磁性体層1、非磁性体層1、磁性体層2の少なくとも3層より構成され、前記磁性体層1の平均膜厚を  $d_1$ 、平均飽和磁化を  $M_1$ 、前記磁性体層2の平均膜厚を  $d_2$ 、平均飽和磁化を  $M_2$  とすると、

$$1. \quad 1 < (M_1 \times d_1 + M_2 \times d_2) / S < 2.0$$

(ここで  $S$  は、 $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2$  の絶対値) で、かつ、

$$M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 > 0$$

であるとき実効膜厚  $d_{11}$  を

$$d_{11} = (M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2) / M_1$$

$$M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 < 0$$

であるとき実効膜厚  $d_{22}$  を、

$$d_{22} = (M_2 \times d_2 - M_1 \times d_1) / M_2$$

とし、前記実効膜厚と自由磁性層面より求められる、外部磁界の印可方向における前記自由磁性層面内の反磁界係数を  $N_m$  とすると、 $N_m < 0.02$  であることを特徴とする請求項6記載の垂直電流型磁気抵抗素子

である。 $(M_1 \times d_1 + M_2 \times d_2) / S$  の値が1.1以下になると磁区の単純化の効果が弱くなり、また2.0以上となると、抗磁力の増大が顕著になる。また自由磁性層の面形状と実効膜厚  $d_{11}$  または  $d_{22}$  より求められる印可磁界方向の反磁界係数  $N_m$  が、0.02以上となると磁区形状の乱れや、磁化回転に要するエネルギー増大が起こるために好ましくない。

## 【0019】

また本発明は、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$  であるとき、磁性層2を構成する磁性材料

が軟磁性材料または硬質磁性材料で、磁性層 1 を構成する磁性材料が少なくとも中間層との界面において高スピン分極率材料である垂直電流型磁気抵抗素子である。軟磁性材料の  $M_2 \times d_2$  が高スピン分極材料  $M_1 \times d_1$  より大きいことで、外部磁界に対する磁化回転が容易で且つ、磁区乱れが少なく、高い MR を有する磁気抵抗素子可以实现できる。この磁化回転が容易な磁気抵抗素子は、磁気センサーとして用いても良いが、自由磁性層をメモリとして用いる場合、自由磁性層の膜面内に適度な形状異方性をもうけることで、安定した磁気メモリとして用いることもできる。一方、硬質磁性材料の  $M_2 \times d_2$  が高スピン分極材料  $M_1 \times d_1$  より大きいことで、外部磁界に対する磁化回転が困難で且つ、磁区乱れが少なく、高い MR を有する磁気抵抗素子可以实现できる。硬質磁性材料を用ることで、形状異方性が小さくても、安定した磁気メモリとすることができる。

## 【 0 0 2 0 】

硬質磁性材料としては、例えば、CoPt, FePt, CoCrPt, CoTaPt, FeTaPt, FeCrPt をはじめとする材料が好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

また、軟磁性材料としては例えば、Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>やFeSiAl, FeSi, Fe<sub>90</sub>Co<sub>10</sub>合金あるいは、CoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoNb, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr, もしくはCoMnB等のCo系アモルファス材料、あるいはFeSiNb, Fe(Si, Al, Ta, Nb, Ti)N等のFe基微結晶材料、MnZnフェライト, NiZnフェライト等の酸化物材料等が好ましい。また高スピン分極材料としては、Fe, Co, Niから選ばれた金属強磁性元素を50%以上含む磁性体で、例えばFe<sub>X</sub>Co<sub>(100-X)</sub> ( $15 \leq X \leq 100$ ) 組成のFeCo合金、Ni<sub>X</sub>Fe<sub>(100-X)</sub> ( $40 \leq X \leq 70$ ) 組成のNiFe合金、NiFeCo合金、その他、FeCr, FeSiAl, FeSi, FeAl, FeCoSi, FeCoAl, FeCoSiAl, FeCoTi, Fe(Ni)CoPt, Fe(Ni)(Co)Pd, Fe(Ni)(Co)Rh, Fe(Ni)(Co)Ir, Fe(Ni)(Co)Ru等の強磁性、あるいは希薄磁性合金、またFeN, FeTiN, FeAlN, FeSiN, FeTa<sub>2</sub>N, FeCoN, FeCoTiN, FeCoAlN, FeCoSiN, FeCoTa<sub>2</sub>N等の窒化物、またFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, あるいはXMnSb, (Xは、Ni, Cu, Ptから選ばれた少なくとも一つ), LaSrMnO<sub>3</sub>, LaCaSrMnO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>のハーフメタリック強磁性体、ペロブスカイト型酸化物、スピネル型酸化物、ガーネット型酸化物等、を50%以上含んでいることが好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

また本発明は、少なくとも1層の自由磁性層が中間層側より、磁性体層1、非磁性体層1、磁性体層2の少なくとも3層より構成され、前記磁性体層1の平均膜厚を $d_1$ 、平均飽和磁化を $M_1$ 、前記磁性体層2の平均膜厚を $d_2$ 、平均飽和磁化を $M_2$ とすると、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$ であり、外部磁場の変化に対し、磁気抵抗値が少なくとも1つの極大値あるいは極小値を取りうる磁気抵抗素子である。ここで自由磁性層1を構成する2つの磁性体層は非磁性体層を通じて反強磁性カップリング、あるいは静磁結合的に、互いの磁化方向が反平行であることが安定となるようにカップリングしている。本発明では、外部磁界の大きさに対する磁化回転の挙動が異なれば、中間層の両側ともに磁化回転可能な自由磁性層であってもよい。これらの中間層を挟んだ2つの自由磁性層を持つ場合においても、少なくとも他方の自由磁性層が、中間層側より、磁性体層1、非磁性体層1、磁性体層2の少なくとも3層より構成され、前記磁性体層1の平均膜厚を $d_1$ 、平均飽和磁化を $M_1$ 、前記磁性体層2の平均膜厚を $d_2$ 、平均飽和磁化を $M_2$ とすると、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$ である関係を満たしていれば、外部磁場の変化に対し、磁気抵抗値が少なくとも1つの極大値または極小値をとりうる。

## 【 0 0 2 3 】

外部磁場が印可されたときに、まず、磁性体層2が外部磁界方向に回転し、同時にこの磁性体層と反強磁性、あるいは静磁結合カップリングを行い、かつ中間層と接した磁性体層1は外部磁界に対してほぼ反対方向を向く。さらに大きな外部磁場を印可するとスピントロニック反転（以後、結合がつよい場合の静磁結合的反転も含め、スピントロニックと総称とする）を行った後、何れの磁性層も外部磁場方向を向くことになる。従って、これらの外部磁界の変化に対して、中間層を挟む別の磁性層の磁化方向がほぼ一定と見なせれば、スピントロニック前後において、磁気抵抗値は極大値あるいは極小値をとる。仮に $M_2 \times d_2 < M_1 \times d_1$ であれば、これらの極大値あるいは極小値は明瞭には表れない。同様に、中間層を挟む2つの磁性層が、何れも中間層側より、磁性体層1、非磁性体層1、磁性体層2の少なくとも3層より構成され、前記磁性体層1の平均膜厚を $d_1$ 、平均飽和磁化を $M_1$ 、前記磁性体層2の平均膜厚を $d_2$ 、平均飽和磁化を $M_2$ とすると、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$

1×d1である関係を満たし、それぞれの外部磁界に対する保持力あるいはスピ  
ンフロップ磁界が異なれば、2 値以上の極大値あるいは極小値を得ることができ  
る。

## 【0024】

外部磁界に対する極大値あるいは極小値は、外部磁界に対する磁気抵抗の多値  
応答を可能とする。また、自由磁性層のスピnflopを起こす方向に磁界をか  
けた場合、外部磁界を取り除くと可逆的に戻ることを利用すれば、少なくとも前  
記磁界方向にメモリされた磁性層2の磁化方向を、外部磁界印可時の磁気抵抗の  
変化として非破壊的に読み出すことが可能となる。

## 【0025】

スピnflop磁界の大きさは、磁性体層の種類と膜厚、非磁性体層の種類と  
膜厚で制御できる。また保持力は、材料の結晶粒サイズ、材料自体の結晶磁気異  
方性エネルギー、素子形状と膜厚と、飽和磁化の関数である形状磁気異方性エネ  
ルギーの制御により容易に達成できる。

## 【0026】

また本発明は、少なくとも1層の自由磁性層が中間層側より、磁性体層1、非  
磁性体層1、磁性体層2、非磁性体層2、磁性体層3の少なくとも5層より構成さ  
れ、前記磁性体層nの平均膜厚を $d_n$ 、平均飽和磁化を $M_n$  ( $n=1, 2, 3$ )と  
すると、 $M_3 \times d_3 > M_1 \times d_1$  および  $M_3 \times d_3 > M_2 \times d_2$  であり、外部磁場の変  
化に対し、磁性体層1と磁性体層2の結合磁界の大きさが、磁性層3のメモリ反  
転磁界よりも小さいことを特徴とし、磁性層3の磁化のメモリ方向を前記メモリ  
反転磁界以下かつ前記結合磁界以上の磁界を印可することで生じる磁気抵抗の変  
化により検知する磁気抵抗素子である。

## 【0027】

ここで、メモリ層である磁性体層3は、自由磁性層を構成する磁性体層の中で  
、保持力あるいは磁化反転磁界が最も高く、さらに磁性体層2と反強磁性結合あ  
るいは強磁性結合あるいは静磁結合により強くカップリングしている。また磁性  
体層2と磁性体層1は、反強磁性的、あるいは静磁結合的にカップリングしてい  
る。また自由磁性層に対し、中間層を挟んで対向する別の強磁性体層は、磁性体

層 3 よりもさらに磁化反転磁界が高く、実質的に固定磁性層と見なせるものとする。磁性体層 3 と磁性体層 2、磁性体層 2 と磁性体層 1 が互いに反強磁性的にカップリングを行っている場合を例にとると、外部磁場を磁性体層 3 がメモリされた磁化方向と同方向に印可していく過程①で、やがて磁性体層 1 と磁性体層 2 の間でスピントリプルが生じ、磁性体層 2 の磁化が外部磁界と平行となるように変化する。この過程①で、固定磁性層と磁性体層 1 の磁化相対角の変化はほとんど生じない。また外部磁界を取り除くと磁性体層 2 の磁化は初期の状態に戻る。もちろん磁性体層 1 と磁性体層 2 の間でスピントロップを起こさない程度の磁界を使用してもよい。一方、外部磁場を磁性体層 3 がメモリされた磁化方向と反平行に印可していく過程②では、磁性体層 1 が、外部磁場と平行になるように磁化方向を変化させ、固定磁性層と磁性体層 1 の磁化相対角に変化が生じる。ここで、外部磁場の大きさが磁性体層 3 を反転させない程度の大きさであれば、この過程②で外部磁場を取り除くと、磁性体層 1 の磁化方向は初期状態に戻る。それぞれの過程①、及び過程②に相当する外部磁場を印可し、このときの磁気抵抗の変化分を検知することで、磁性体層 3 の磁化のメモリ状態を非破壊に判別できる。通常、垂直電流型磁気抵抗素子は、配線抵抗を含めた素子抵抗値を検知し、磁化状態を検知するが、素子抵抗のバラツキや、配線抵抗のバラツキなどのために、かなり大きな磁気抵抗変化が無ければ判定できない。またこれらを克服するために、リファレンス素子との作動電圧を読みとる方法も考案されているが、配線の複雑化や、集積度の低下を伴う。また、外部磁界を印可し、メモリ方向を変えることで、メモリを検知する手段もあるが、メモリの破壊を伴う。本発明は非破壊で磁気抵抗素子のメモリ状態を検知することを可能とする。

【 0 0 2 8 】

また本発明は、少なくとも 1 層の自由磁性層が、2 層の中間層に挟まれた構成を持ち、前記自由磁性層が、磁性体層と、非磁性体層が交互に積層された構成を持つ磁気抵抗素子である。自由磁性層に対し、2 つの中間層の外側にはさらに 2 つの磁化回転が困難な磁性層（固定磁性層）が対向する。2 つの固定磁性層に挟まれた自由磁性層では、これらとの磁気結合により、自由磁性層のソフト性や外部磁界に対する応答の対称性が著しく損なわれる。本発明のように自由磁性層

が、静磁結合あるいは反強磁性結合を行う多層構造であることで固定磁性層からの漏れ磁界の影響を減少することが可能となる。また、自由磁性層が多層構造を持つことで、微細化に伴う自由磁性層の反磁界の抑制にも効果がある。

## 【 0 0 2 9 】

また本発明は、少なくとも1層の自由磁性層が、2層の中間層に挟まれた構成を持ち、前記自由磁性層が、 $2n$ 層 ( $n=1, 2, \dots$ ) の磁性体層と、 $2n-1$ 層の非磁性体層が交互に積層された構成を持つ磁気抵抗素子である。自由磁性層に対し、2つの中間層の外側にはさらに2つの磁化回転が困難な磁性層（固定磁性層）が対向する。

## 【 0 0 3 0 】

自由磁性層を形成する磁性体層同士の結合が比較的弱い場合、外部磁界に対する磁化応答性が良い。これは $2n$ 層の磁性体層が、反磁界エネルギーを適度に下げようとしてそれぞれの磁化が緩やかな束縛の元に磁化回転を行うためと思われる。また非磁性体を挟んだ磁気結合が強い場合、 $2n$ 層の磁性体層の磁区構造が改善される、あるいは反磁界の抑制に効果がある。尚、積層化された磁性体層間の静磁結合あるいは反強磁性結合などの磁気結合の強さは、非磁性体の種類と膜厚により制御する。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の磁気抵抗素子は、実質的に2つの磁気抵抗素子が直列に接続された構成を持つ。直列に接続された2つの素子が最も高い磁気抵抗の変化を示すためには、それぞれの素子が磁気抵抗の最大値と最小値をとる磁化方向が同じである必要がある。2つの磁気抵抗素子の極性（中間層を挟む磁性体層が互いに平行である時に抵抗が低く、反平行である場合抵抗が高い、あるいは、中間層を挟む磁性体層が互いに平行であるときに抵抗が高く、反平行である場合に抵抗が低い）が互いに等しければ、外部磁界の変化に対して、それぞれの素子が同じ磁化配列を取るとき最大の磁気抵抗変化を得る。

## 【 0 0 3 2 】

磁性体層が $2n$ であり、且つ自由磁性層を構成する磁性体層間の磁気結合が外部磁界よりも十分弱いとき、 $2n$ 層の磁性体は何れも外部磁界方向に揃いやすい

。このとき、2つの磁気抵抗素子の極性が等しければ、2つの固定磁性層の磁化方向が平行であるとき磁気抵抗変化が最大値を取りうる。

#### 【0033】

また、同様に、磁性体層が $2n$ であり、自由磁性層を構成する磁性体層間の磁気結合が外部磁界よりも十分強く、隣りあう磁性体層の磁化が互いに反平行を向いているとき、2つの磁気抵抗素子の極性が等しければ、2つの固定磁性層の磁化方向が、互いに反平行であることで磁気抵抗変化が最大値を取りうる。また、固定磁性層の磁化方向は、積層フェリ構造の層数を変えることで制御可能である。

#### 【0034】

また本発明は、少なくとも、固定磁性層1、中間層1、磁性体層1、非磁性体層1、磁性体層2、中間層2、固定磁性層2が順に形成された構成を持ち、前記磁性体層 $n$ の平均膜厚を $d_n$ 、平均飽和磁化を $M_n$  ( $n=1, 2$ ) とすると、 $M_2 \times d_2 \neq M_1 \times d_1$ であることを特徴とする請求項13記載の磁気抵抗素子である。ここで、磁性体層1と磁性体層2は互いの磁化が反平行となるように、反強磁性結合あるいは静磁結合を行っている。互いに反平行であることで、 $M_2 \times d_2$  及び  $M_1 \times d_1$  の差を実効的な磁性層とした磁化反転が生じる。

#### 【0035】

固定磁性層1、中間層1、磁性体層1で構成される磁気抵抗素子と、磁性体層2、中間層2、固定磁性層2で構成される磁気抵抗素子の極性が等しい場合を例にとると、固定磁性層1と固定磁性層2の磁化方向は互いに反平行であることが望ましい。

#### 【0036】

固定磁性層1と固定磁性層2の磁化方向は、例えば、固定磁性層1が反強磁性体1と接した単層の強磁性体11で、固定磁性層2が反強磁性体2と接した強磁性体21／非磁性体／強磁性体22なる構成を持つ積層フェリ構造とすることで、互いの固定磁化方向を反平行にすることができる。本発明の磁化方向の構成例として、一例を挙げたが、固定磁性層の積層フェリ構造の層数を変えること、また自由磁性層の層数をそれぞれ変えること、あるいは極性の異なる磁気抵抗素子

で構成することでも同様の効果を得ることができ、これらは概念として同一であるために本発明に含まれる。

## 【 0 0 3 7 】

また本発明は、少なくとも 1 層の自由磁性層が、2 層の中間層に挟まれた構成を持ち、前記自由磁性層が、 $2n+1$  層 ( $n=1, 2, \dots$ ) の磁性体層と、 $2n$  層の非磁性体層が交互に積層された構成を持つ磁気抵抗素子である。自由磁性層に対し、2 つの中間層の外側にはさらに 2 つの磁化回転が困難な磁性層 (固定磁性層) が対向する。

## 【 0 0 3 8 】

自由磁性層を形成する磁性体層同士の結合が比較的弱い場合、外部磁界に対する磁化応答性が良い。これは  $2n+1$  層の磁性体層が、反磁界エネルギーを適度に下げるようにそれぞれの磁化が緩やかな束縛の元に磁化回転を行うためと思われる。また非磁性体を挟んだ磁気結合が強い場合、 $2n+1$  層の磁性体層の磁区構造が改善される、あるいは反磁界の抑制に効果がある。尚、積層化された磁性体層間の静磁結合あるいは反強磁性結合などの磁気結合の強さは、非磁性体の種類と膜厚により制御する。

## 【 0 0 3 9 】

磁性体層が  $2n+1$  であり、且つ自由磁性層を構成する磁性体層間の磁気結合が外部磁界よりも十分弱いとき、 $2n+1$  層の磁性体は何れも外部磁界方向に揃いやすい。このとき、2 つの磁気抵抗素子の極性が等しければ、2 つの固定磁性層の磁化方向が平行であるとき磁気抵抗変化が最大値を取りうる。

## 【 0 0 4 0 】

また、同様に、磁性体層が  $2n+1$  であり、自由磁性層を構成する磁性体層間の磁気結合が外部磁界よりも十分強く、隣りあう磁性体層の磁化が互いに反平行を向いているとき、2 つの磁気抵抗素子の極性が等しければ、2 つの固定磁性層の磁化方向が平行であるとき、磁気抵抗変化が最大値を取りうる。

## 【 0 0 4 1 】

また本発明は、少なくとも、固定磁性層 1、中間層 1、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2、非磁性体層 2、磁性体層 3、中間層 2、固定磁性層 2 が順に



形成された構成を持ち、前記磁性体層  $n$  の平均膜厚を  $d_n$ 、平均飽和磁化を  $M_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) とすると、 $M_3 \times d_3 + M_1 \times d_1 \neq M_2 \times d_2$  であることを特徴とする請求項 15 記載の磁気抵抗素子である。

## 【0042】

ここで、磁性体層 1、磁性体層 2、磁性体層 3 は互いの磁化が反平行となるように、反強磁性結合あるいは静磁結合を行っている。 $M_3 \times d_3 + M_1 \times d_1 > M_2 \times d_2$  の関係が成り立つとき、磁性体層 1 と磁性体層 3 が外部磁界に対して実効的な磁性層として働く。またこのとき磁性体層 2 は磁性体層 1 と磁性体層 3 との磁気結合のために、外部磁界に対して見かけ上磁性層として働かず、磁性層 1 と磁性層 3 が外部磁界に対して磁化回転を行うときに、それぞれの磁性層と反強磁性結合、あるいは静磁結合を保ちながらほぼ同時に磁化回転を行う。一方、 $M_3 \times d_3 + M_1 \times d_1 < M_2 \times d_2$  の関係が成り立つとき、磁性体層 2 が外部磁界に対して実効的な磁性層として働く。このとき磁性体層 1 及び磁性層 3 は磁性体層 2 との磁気結合のために見かけ上磁性層として働かず、磁性層 2 が外部磁界に対して磁化回転を行うときにほぼ同時に磁化回転を行う。

## 【0043】

固定磁性層 1、中間層 1、磁性体層 1 で構成される磁気抵抗素子と、磁性体層 3、中間層 2、固定磁性層 2 で構成される磁気抵抗素子の極性が等しい場合には、固定磁性層 1 と固定磁性層 2 の磁化方向は同じである時に最大の磁気抵抗変化を得る。しかしながら、固定磁性層の積層フェリ構造の層数を変えること、また自由磁性層の層数をそれぞれ変えること、あるいは極性の異なる磁気抵抗素子で構成することでも同様の効果を得ることができ、これらは概念として同一であるために本発明に含まれる。

## 【0044】

また本発明は、自由磁性層を構成する磁性体層のうち少なくとも 1 層が、残りの磁性体層と異なる大きさの保持力あるいは飽和磁化を有する磁気抵抗素子である。

## 【0045】

例えば、自由磁性層が磁性体層と非磁性体層の多層膜よりなり、中間層側から

みて、 $m$  ( $m=1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$  とすると、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、 $m$  が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と実質的に等しく、また磁性体層同士が反強磁性結合または静磁結合を行っているときについて考える。この構成で、微細加工時に、全ての磁性体層が、材料、膜厚等の選択により同じ保持力であれば、自由磁性層の磁化回転は容易である一方、磁化状態のメモリが困難となる。本発明のように磁性体層の一つに、他の磁性体層よりも保持力が高い材料を用いることで、微細化時に生じる反磁界効果を抑制し且つ自由磁性層内に磁化状態をメモリする適度な保持力を生じることができる。この構成は、形状異方性を利用した一軸異方性によるメモリが、素子微細化の精度に大きく依存し、且つ微細化時に過度に高保持力化しやすいのに比べ、安定した適度な保持力を得る利点がある。

## 【0046】

また例えば、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より  $m$  ( $m=1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$  とすると、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、 $m$  が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と異なり、磁性体層同士が反強磁性結合、あるいは強い静磁結合を行っている場合について考える。微細化した素子の反転磁界は奇数層と偶数層  $M_m \times d_m$  の差にほぼ比例する。微細加工素子での反転磁界を適度に保つためには、 $M_m$  あるいは  $d_m$  を制御すれば良いが。ところが、サブミクロン程度に微細加工された素子では、実際の膜厚の制御に技術的な限界が生じ、反転磁界のバラツキを生じる。従って、反転磁界を決定する磁性体層には  $M$  の小さな材料を選ぶように設計することで、大面積での素子の反転磁界のバラツキを抑制することができる。

## 【0047】

また、本発明は、自由磁性層が中間層側より、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2 の少なくとも 3 層で構成された磁気抵抗素子において、前記磁性体層 1 の平均膜厚と平均飽和磁化の積を  $M_1 \times d_1$ 、前記磁性体層 2 の平均膜厚と平均飽和磁化の積を  $M_2 \times d_2$  とし、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$  である少なくとも 1 つの磁気抵抗素

子を素子Aとし、 $M1 \times d1 > M2 \times d2$ である自由磁性層もしくは、磁性体のみで構成された自由磁性層を持つ磁気抵抗素子を素子Bとし、前記素子A及び前記素子Bが、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子A及び前記素子Bの互いの出力を加算または減算をすることを特徴とする2対の素子を組み合わせた垂直電流型磁気抵抗素子である。

## 【 0 0 4 8 】

このような構成によれば、素子Aでは磁性体層1が外部磁界と同一方向を向き、一方、素子Bでは磁性体層2が外部磁場と同一方向を向く。従って中間層と向かい合う磁性体層1は、素子Aと素子Bで異なる方向を向く。素子Aと素子Bの固定層がともに同じ向きであれば、同一方向の外部磁場に対して、素子Aが最大抵抗値をとる状態と素子Bが最大抵抗を取る場合の外部磁場の向きが互いに異なることになる。デバイスとして用いる場合、磁気抵抗素子の抵抗値に加えて、周辺の回路抵抗値が上乘されるため、 $S/N$ が十分取れないが、本発明のようにA、B二つの素子を組み合わせ、ベース抵抗値（回路抵抗値+素子の低抵抗時の抵抗値）をキャンセルすることで、高い $S/N$ を得ることができる。

## 【 0 0 4 9 】

本発明は、少なくとも1層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも1つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転が困難な固定磁性層であり、かつ前記固定磁性層が下地層または反強磁性体層と接し、かつ電流が流れる素子面積が $1000 \mu m^2$ 以下であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子である。

## 【 0 0 5 0 】

固定磁性層は、外部磁場に対して自由磁性層よりも500e以上磁化回転が困難であることが望ましい。

## 【 0 0 5 1 】

このような固定磁性層としては少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、前記非磁性体層の厚みdが $0.3 < d < 2.6 \text{ nm}$ の範囲である垂直電流型磁気抵抗素子であることが望ましい。

## 【 0 0 5 2 】

本発明のような構成とすることで、非磁性体層と磁性体層が反強磁性結合を行い、磁区が単純化され高いMRを得ることができる。このとき、 $d$ が0.3以下となると熱安定性が劣化する。また $d$ が2.6 nm以上では先述の静磁結合が支配的となる。また、さらに300℃以上の熱処理では、さらに好ましくは $d$ は0.7～2.6 nmの範囲がよい。また磁性体層の厚みとしては、強い反強磁性結合が行われる0.3 nm以上10 nm以下程度であることが望ましい。

## 【0053】

非磁性体としては導電性を持つ金属、あるいは金属化合物であれば何れでも良いが、特にCu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Osがよい。またはこれらの金属の合金、あるいはこれらの金属元素を50%以上含む合金または化合物であっても良い。

## 【0054】

また特に、固定磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より $m$  ( $m=1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 $m$ とし、前記磁性体層 $m$ の平均飽和磁化 $M_m$ と平均膜厚 $d_m$ の積を $M_m \times d_m$ とすると、 $m$ が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 $m$ が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しいことで、外部磁界に対しての磁化回転が困難とすることが可能となる。

## 【0055】

但し、自由磁性層が、バイアス磁界により磁区制御されている場合、あるいは所謂オレンジピール効果などにより、中間層などと正のカップリングをしている場合、その磁界シフトを矯正する目的で、 $m$ が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 $m$ が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と僅かにずらすことで、バイアスを発生させることは本請求項の範囲に含まれる。但しこの僅かにずらす量の上限とは飽和磁化 $\times$ 膜厚で、2nmT以下である。

## 【0056】

また本発明は、固定磁性層が中間層側より、 $2n$ 層の磁性体層と $2n-1$ 層の非磁性体層が交互に積層された磁気抵抗素子を素子Aとし、固定磁性層が中間層側より、 $2n+1$ 層の磁性体層と $2n$ の非磁性体層が交互に積層された磁気抵抗素子を素子Bとし ( $n=1, 2, 3, \dots$ )、前記素子A及び前記素子Bの自由磁性

層が、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子A及び前記素子Bの互いの出力を加算または減算をすることを特徴とする2対の素子を組み合わせた請求項20または21記載の磁気抵抗素子である。ここでそれぞれの固定磁性層を構成する磁性体層間は反強磁性結合、または静磁結合により互いの磁化方向が反平行となっているものとする。

## 【0057】

このような構成によれば、素子Aと素子Bの極性が同じ（中間層を挟む磁性体層同士の磁化方向が平行であるとき抵抗が低い（あるいは高い）、また磁化方向が互いに反平行であるとき抵抗が高い（あるいは低い））であるとき、同一方向からの外部磁場に対して、素子Aが最大抵抗値をとる状態と素子Bが最大抵抗値を取る場合の外部磁場の向き互いに異なることになる。デバイスとして用いる場合、磁気抵抗素子の抵抗値に加えて、周辺の回路抵抗値が上乘されるため、S/Nが十分取れないが、本発明のようにA、B二つの素子を組み合わせ、ベース抵抗値（回路抵抗値+素子の低抵抗時の抵抗値）をキャンセルすることで、高いS/Nを得ることができる。

## 【0058】

自由磁性層内を構成する非磁性体、あるいは固定磁性層内を構成する非磁性体層の少なくとも一部が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることで、さらに耐熱処理性が向上する。これは、これらの化合物が、磁性体層と相互拡散したときのエネルギー値よりも、化合物状態であることのエネルギー値がより安定であるためと思われる。但し、非磁性体層は、全体として十分低抵抗であることが必要である。

## 【0059】

非磁性体の一部が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物である形態の一つとしては、非磁性体層が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた少なくとも一層の非磁性体と、少なくとも一層の非磁性金属との多層膜であることが望ましい。例えば先述の非磁性金属X(X=Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Os)と酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれたR(R=,SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>N, TiO, TiN, TiC, HfO<sub>2</sub>, HfN, HfC, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaN, TaC, BN, B<sub>4</sub>C、あるいは以上の

合成物)をX/Rの2層以上の多層膜にすることでも耐熱性の向上が見られる。

【0060】

また本発明の下地層がFe、Co、Niを除く、IVa~VIaおよびVII IおよびCuより選ばれた少なくとも1種の元素からなる垂直電流型磁気抵抗素子では、特に固定層が磁性体層と非磁性体層の多層膜である場合、IrMn、FeMnなどの反強磁性材料を用いずとも、成膜直後より、強い反強磁性結合を生じる働きがある。また、これらのMn含有反強磁性材料を用いないために、熱処理時のMn拡散によるMRの低下を抑制することができる。

【0061】

この下地層が、磁性体層と接し、前記下地層と前記磁性体層がfccまたはhcp構造から選ばれた少なくとも1つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記磁性体層がいずれもbcc構造であることで、特に固定層内の磁性体層間の反強磁性結合を強くする働きがある。

【0062】

また反強磁性体層が、Mn、Tc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Alから選ばれた少なくとも1種とCrの合金であるとき、優れた耐熱処理性を表す。またこれらの合金前記組成以外の添加元素が10at%以下含まれていてもよい。

【0063】

特に、反強磁性体層が、組成式  $\text{Cr}_{100-X}\text{Me}_X$  (MeはRe、Ru、Rhから選ばれた少なくとも1種)で表され、 $1 \leq X \leq 20$  (原子量%)の範囲である時に好ましい耐熱処理性を示す。

【0064】

また、特に、反強磁性体層が、組成式  $\text{Mn}_{100-X}\text{Me}_X$  (MeはPd、Ptから選ばれた少なくとも1種)で表され、 $40 \leq X \leq 55$  (原子量%)の範囲である時に好ましい耐熱処理性を示す。これは、IrMn、FeMnに比較し、貴金属含有量が多いためであると思われる。またこのMnMe組成に、さらにTc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Al等の含有量が10at%以下含まれていても優れた耐熱性を示す。

## 【 0 0 6 5 】

さらに、反強磁性体層が下地層上に形成され、前記下地層と前記反強磁性体層がfcc,fctまたはhcp、hct構造から選ばれた少なくとも1つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記反強磁性体層がいずれもbcc構造であるとき、耐熱性が向上する。これは反強磁性体の結晶成長が下地層により促進され、歪みが減少することにより、反強磁性体を構成する元素の拡散が抑制されるためであると思われる。

## 【 0 0 6 6 】

特に、反強磁性体層が、 $Mn_{100-X} Me_X$  (MeはPd、Ptから選ばれた少なくとも1種) で表され、 $40 \leq X \leq 55$  (原子量%) の範囲であり、下地層がNiFeまたはNiFeCrであるとき、反強磁性層の結晶性が向上することで、300℃以上での熱処理での顕著な耐熱性の向上が見られる。

## 【 0 0 6 7 】

これは、結晶性の向上による歪みの減少、さらには、熱処理時の粒成長の抑制等の効果と思われる。

## 【 0 0 6 8 】

また反強磁性体と接する磁性体層が、Coであるとき、特に反強磁性体との相互拡散が抑制される。

## 【 0 0 6 9 】

また本発明は、少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、酸素または窒素または炭素から選ばれた少なくとも1種の元素を含有する強磁性体である垂直電流型磁気抵抗素子である。磁性体層の少なくとも一部が酸化物、窒化物あるいは炭化物など比較的熱安定な物質で構成されることで、熱処理時の層間拡散に基づくMRの劣化を抑制できる。この構成は例えば前記磁性体層がその層内において、金属強磁性体/酸素、窒素または炭素含有強磁性体/金属強磁性体のような3層構造、酸素、窒素または炭素含有強磁性体/金属強磁性体のような2層構造、あるいは磁性体層が全部、酸素、あるいは窒素を含有した強磁性体であってもよい。酸素含有強磁性体としては例えばFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnZnフェライト、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表され

るスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等、またはTMO (T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の酸化物強磁性体が好ましい、また窒素含有強磁性体としてはTN, TMN(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の窒化物強磁性体が望ましい。また炭素含有強磁性体としてはTMC(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の窒化物強磁性体が望ましい。

## 【 0 0 7 0 】

また本発明は、少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、アモルファス強磁性体である垂直電流型磁気抵抗素子である。アモルファス強磁性体が磁性体層の少なくとも一部を形成することで、熱処理時の層間拡散を抑制できる。アモルファス材料として特に限定はないが、例えばCo(Fe)NbZr, Co(Fe)TaZr, CoFeB, Co(Fe)Ti, Co(Fe)Zr, Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe)MoVZr,もしくはCo(Fe)MnB等が好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

また本発明は、固定磁性層の層厚  $d_f$ 、反強磁性体の厚みを  $d_a$  とすると

$$2 \leq d_f \leq 50 \text{ nm},$$

$$5 \leq d_a \leq 100 \text{ nm}$$

$$0.1 \leq d_f / d_a \leq 5$$

の範囲である垂直電流型磁気抵抗素子である。固定磁性層の厚みが2 nmより薄いと、反強磁性材料からの拡散により固定層の磁気劣化が起こる。また50 nmより厚いと、

微細形状による膜面内の反磁界が大きくなり、磁区の乱れが生じる。あるいは、反強磁性材料による十分な固定磁界を得ることができない。同様に反強磁性体の厚みが5 nmより薄いと十分な固定磁界を得ることができない。また100 nmより厚いと、層間拡散により固定層の磁気劣化を促進する。特に350℃以上の熱処理において、MRの劣化が少ない、好ましい  $d_f$  と  $d_a$  の比は、 $0.1 \leq d_f / d_a \leq 5$  となる。0.1 よりも小さいと、層間拡散が起こりやすく、また5 よりも大きいと、反強磁性体による固定磁界が弱くなること、または反磁界によ



り磁区の乱れが大きくなる。

【 0 0 7 2 】

また本発明は、下部部電極上に形成され、前記下部電極が、金属多層膜であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子である。素子に電流を流す下部電極は、形状効果による特性バラツキを押さえるために、数十nm程度から数百nm程度と厚く形成する必要がある。このために熱処理温度によっては粒成長が無視できなくなり、特性にバラツキを与える。粒成長を抑制するために下部電極を異なる材料の多層構造とすることで耐熱性を高めることができる。

【 0 0 7 3 】

このような金属多層膜としては、A g、A u、A l、C uから選ばれた少なくとも1種を主組成とする高導電性金属層と、I V a～V I aおよび、V I I Iから選ばれた少なくとも1種を主組成とする元素、あるいは導電性酸化物、導電性窒化物、導電性炭化物より選ばれた粒成長抑制層との多層膜であることが望ましく、高導電性金属層の厚みとしては数nm～100nm程度、粒成長抑制層としては数nm～数nm程度が好ましい。

【 0 0 7 4 】

また本発明の中間層が酸素、窒素、炭素、硼素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む絶縁体または半導体であるとき、トンネル磁気抵抗効果による垂直電流型磁気抵抗素子が可能となる。好ましい酸化物、窒化物、炭化物、硼素化物、または半導体としては例えば、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfN}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TaN}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{DLC}$ ,  $\text{C}_{60}$ 、あるいは前記化合物の混成物が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

また本発明の中間層が遷移金属から選ばれた少なくとも1種の元素、あるいは遷移金属と酸素、窒素または炭素から選ばれた少なくとも1種の化合物導電性材料であり、かつ素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とすることで、低保持力あるいは高耐熱処理性を持つC P P G M R効果による垂直電流型磁気抵抗効果素子が作製できる。

【 0 0 7 6 】

素子面積が  $0.01 \mu\text{m}^2$  以下で素子抵抗の向上を図り、同時に微細化による抗磁力の劣化、耐熱処理性の劣化の課題を先述の本発明の磁気抵抗素子により解決する。

## 【 0 0 7 7 】

また中間層としては、遷移金属のなかでも特に、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Os が好ましい。またこれらの元素が導電性を失わない程度に酸化、窒化、炭化した導電性化合物、あるいは前記遷移金属 X と酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた R (R =  $\text{SiO}_2$ , SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , TiO, TiN, TiC,  $\text{HfO}_2$ , HfN, HfC,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , TaN, TaC, BN, B<sub>4</sub>C、あるいは以上の合成物) の X R 化合物、あるいは X/R の 2 ように層以上の多層膜を用いることで素子抵抗の向上あるいは耐熱性の向上ができる。

## 【 0 0 7 8 】

また少なくとも中間層を挟む磁性層のうち、少なくとも一つの磁性層の少なくとも一部が、酸素、窒素または炭素を含有する強磁性体、またはアモルファス強磁性体であることで、CPP GMR 効果による垂直電流型磁気抵抗素子の素子抵抗を向上させることができる。酸素含有強磁性体としては例えば  $\text{Fe}_{304}$ , MnZn フェライト、NiZn フェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等、または TMO (T = Fe, Co, Ni M = Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg) 等の酸化物強磁性体が好ましい、また窒素含有強磁性体としては TN, TMN (ここで、T = Fe, Co, Ni M = Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg) 等の窒化物強磁性体が望ましい。また炭素含有強磁性体としては TMC (ここで、T = Fe, Co, Ni M = Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg) 等が好ましい。アモルファス材料として、例えば  $\text{Co}(\text{Fe})\text{NbZr}$ ,  $\text{Co}(\text{Fe})\text{TaZr}$ ,  $\text{CoFeB}$ ,  $\text{Co}(\text{Fe})\text{Ti}$ ,  $\text{Co}(\text{Fe})\text{Zr}$ ,  $\text{Co}(\text{Fe})\text{Nb}$ ,  $\text{Co}(\text{Fe})\text{MoBZr}$ ,  $\text{Co}(\text{Fe})\text{VZr}$ ,  $\text{Co}(\text{Fe})\text{MoSiZr}$ ,  $\text{Co}(\text{Fe})\text{MoZr}$ ,  $\text{Co}(\text{Fe}_{90}\text{Mo}_{10}\text{VZr})$ , もしくは  $\text{Co}(\text{Fe})\text{MnB}$  等が好ましい。

## 【 0 0 7 9 】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の自由磁性層を磁気メモリ層とすることで、高い S/N をもち、低消費電力なメモリ素子として用いることができる。

## 【 0 0 8 0 】

また本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の自由磁性層の少なくとも一部をフラックスガイドとしてもちいることで、バルクハウゼンノイズなどが少ない高S/Nの磁気再生素子として用いることができる。

## 【 0 0 8 1 】

また本発明の自由磁性層の素子形状の最長幅をa、最短幅をbとすると、 $a/b$ が $5 < a/b < 10$ 以下であることで、メモリ安定性が高い磁気抵抗素子、あるいは再生感度の高い磁気抵抗素子を作製できる。

## 【 0 0 8 2 】

また本発明の垂直電流型磁気抵抗素子は、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上 $450^{\circ}\text{C}$ 以下のプロセス熱処理後に、 $200^{\circ}\text{C}$ ～ $400^{\circ}\text{C}$ の磁場中熱処理を施すことで、優れたMR特性を得ることができる。ここでプロセス熱処理とは、水素シンターやパッシベーション膜の形成を指す。ネール温度、あるいはブロッキング温度近くでの熱処理の後、磁場中熱処理を施すことで、特に反強磁性体のピン磁界方向が一様に決定される。

## 【 0 0 8 3 】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子で特に反強磁性体を用いた素子では、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上 $450^{\circ}\text{C}$ 以下の磁場中熱処理を施すことで、さらに強い固定磁界を得ることができる。

## 【 0 0 8 4 】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を半導体デバイス等と混載する場合、例えばCMOSなどの半導体素子と引き出し電極が形成された基板上に少なくとも1層の反強磁性体層、固定磁性層、中間層および自由磁性層からなる多層膜を形成後、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上 $350^{\circ}\text{C}$ 以下の温度下で磁場中熱処理を行い、反強磁性体、自由磁性層などに等に一軸異方性形成工程を行う。

## 【 0 0 8 5 】

この工程は反磁界が影響が最も少ない、磁性多層膜の微細化前であることが望ましい。素子微細加工、電極配線などを形成する過程でさらに、電極などの酸化物を還元し、配線抵抗を低抵抗化する等の目的で、さらに $300^{\circ}\text{C}$ 以上 $450^{\circ}\text{C}$ 以下の還元雰囲気中、例えば水素含有雰囲気などで熱処理を行う。先の発明のよ

うに、還元雰囲気での熱処理後にさらに磁場中で熱処理することは、素子特性上有効であるが、特に電極などの酸化を考慮すれば、あらかじめ磁場中熱処理を施す本発明のプロセスは工業的に有用である。またこのとき、反強磁性材料としては、特にPtMn、PtPdMnが好ましい。

## 【0086】

また本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を複数個搭載し、且つ電磁波による通信情報を前記垂直電流型磁気抵抗素子の自由磁性層に保存することを特徴とした携帯装置では、MRAMの不揮発且つ高速である特徴に加え、低保持力により低消費電力を実現できるために、携帯装置において、画像、音声などの大容量で、高速な書き込み、読み出しが必要なメモリとして用いることができる。

## 【0087】

また本発明は、少なくとも、固定磁性層1、中間層1、自由磁性層1、非磁性導電層、自由磁性層2、中間層2、固定磁性層2が順に形成された構成を持ち、前記自由磁性層1または前記自由磁性層2の少なくとも1方が、磁性体層と、非磁性体層が交互に積層された構成を持つ磁気抵抗素子である。

## 【0088】

非磁性導電層を介して、固定磁性層1、中間層1、自由磁性層1および、自由磁性層2、中間層2、固定磁性層2が電氣的に直列接続されることで、例えば中間層がトンネル効果を用いる絶縁体である場合、同一バイアスにおける磁気抵抗の劣化を軽減できる。また、例えば中間層がCPP・GMR効果を用いる導電体である場合、直列接続により、素子抵抗を高めることができる。自由磁性層1および、自由磁性層2が、2つの中間層に挟まれた領域にあることで、外部磁界の分布による磁化反転のバラツキを押さえることができる。また自由磁性層のうち、少なくとも1層が、磁性体層と非磁性体層が交互に積層された構成を持つことで、微細化による反磁界を軽減できる。

## 【0089】

また本発明は、前記発明において、非磁性導電層を介して隣り合う磁性体層の磁化方向が、互いに反平行であることを特徴とする磁気抵抗素子である。非磁性体を介して隣り合う磁性体の磁化方向が互いに平行である場合、非磁性導電層を

介し、隣り合う磁化の静磁エネルギーが高まるために、外部磁界に対する非対称性を生じる、このために、2つの自由磁性層が、中間層の同じ領域側に存在しても、結果として外部磁界に対する磁気抵抗変化の応答性を劣化させる。互いに反平行状態となることで、静磁エネルギーの増大を最小にすることができ、微細化時の素子駆動安定性を向上させることができる。

## 【0090】

また本発明は、前記構成において非磁性導電層の厚みが、2.6nm以上50nm以下であることを特徴とする磁気抵抗素子である。非磁性導電層の厚みが2.6nmよりも薄い反強磁性交換結合、あるいは強磁性交換結合が強くなるために好ましくない。また50nmよりも厚くなると、外部磁界の分布の影響が無視できなくなり、2つの自由磁性層を感じる磁界の大きさが異なる。非磁性導電層に用いられる材料としては、特に限定はないが、抵抗率が1000Ωcm以下である、例えば、Cu、Al、TiN、TiWN、CuAl、CuAlTi、Ag、Au、Pt等の通常導電性電極材料として用いられる非磁性体であればよい。

## 【0091】

また本発明は、4層の固定磁性層と、2層の自由磁性層と、4層の中間層からなる磁気抵抗素子において、前記自由磁性層1または前記自由磁性層2の少なくとも1方が、磁性体層と、非磁性体層が交互に積層された構成を持つ磁気抵抗素子である。

## 【0092】

前記構成の代表例は、反強磁性体層1／固定磁性層1／中間層1／自由磁性層1／中間層2／固定磁性層2／反強磁性体層2／固定磁性層3／中間層3／自由磁性層2／中間層4／固定磁性層4／反強磁性体層3で、固定磁性層が、高保持力を有する磁性体より構成されている場合、あるいは積層フェリで構成されている場合は、必ずしも必要ない。本発明の構成とすることで、4層の中間層をもつTMR素子、あるいはCPP・GMR素子のトータル厚みを最小にできるために、4層の中間層をもつデバイスの小型化を可能とする。さらにTMR素子においては、バイアス依存性を著しく改善でき、CPP・GMRにおいては、高抵抗化を可能とする。自由磁性層は、磁性体層と非磁性体層を多層化することで、反磁

界による特性劣化を抑制できる。また固定磁性層は磁性体層と、非磁性体層を多層化することで、自由磁性層の磁氣的非対称を改善できる。

## 【 0 0 9 3 】

また本発明は、少なくとも、固定磁性層、中間層、自由磁性層を1組もつ構成を持ち、前記自由磁性層が、バッファ層と接し、前記バッファが前記バッファ層と接する磁性体組成に、非磁性元素を10%以上50%以下含み、且つ飽和磁化が0.2T以下の組成である磁気抵抗素子である。自由磁性層は、反磁界を抑制するために、2nm以下に薄膜化した場合、薄膜化による結晶構造の乱れや、作製時の界面反応などにより磁気特性が劣化する。本発明のように、自由磁性層と接するバッファ層として、自由磁性層を構成する磁性体組成に非磁性元素を加えた材料を用いることで、例えばバッファ層を自由磁性層の下地に用いた場合には自由磁性層の結晶性向上、また自由磁性層の上部に用いた場合には界面反応による磁気劣化を抑制する効果がある。自由磁性層は単層でもよく、また前記本発明のように磁性体層と非磁性体層が多層化されていてもよい。後者の場合、バッファ層は磁性体層と接することが好ましい。

## 【 0 0 9 4 】

バッファ層の飽和磁化は反磁界を抑制するために0.2T以下であることが望ましい。またバッファ層の結晶構造維持および、飽和磁化の抑制の点から、磁性体層組成に加える非磁性元素は、10%以上50%以下であることが望ましい。

## 【 0 0 9 5 】

また本発明は、バッファ層に含まれる非磁性元素に、少なくともCr、Mo、Wから選ばれた1種が含まれる磁気抵抗素子である磁気抵抗素子である。これらの材料は、例えばFe、Ni、CoあるいはFeNi、FeCo、CoFeNiと合金化することで、自由磁性層の薄膜化に優れた効果を示す。例えばこれらの材料の中でも特に、磁性体をNiFとしたNiFeCrが好ましく、(NiFe)<sub>61</sub>Cr<sub>39</sub>の組成近傍が好ましい。

## 【 0 0 9 6 】

また本発明は、自由磁性層が少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層で構成され、前記磁性体層の膜厚の合計が、少なくとも4nm

であることを特徴とする磁気抵抗素子である。すでに、記述したように、自由磁性層を磁性体層と非磁性体層の多層構造とすることで、素子の微細化に伴う抗磁力の増大を抑制することができる。これは、例えば自由磁性層をメモリとして用いる場合に、例えば電流発生磁界を用いてメモリ反転を行う場合には、消費電力の低下を行えるというメリットがある。しかしながら、一方では、 $K_u V / kBT$  ( $K_u$ は一軸異方性エネルギー、 $V$ は体積、 $kBT$ はボルツマン定数、および絶対温度)で表される熱安定性指標において

$K_u$  (抗磁力  $= 2 K_u / M$   $M$ は磁化) を小さくすることになるために、メモリの熱安定性が悪くなる。しかしながら、多層化した際のメモリ (自由磁性層) 内に含まれる磁性体層の体積  $V$  を大きくすることで、熱安定性は向上可能で、少なくとも磁性体層の全膜厚が  $4\text{nm}$ 、さらに好ましくは  $8\text{nm}$  以上あることが好ましい。

#### 【0097】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の磁気抵抗素子の最も単純な基本構成は中間層を挟持する少なくとも2層の磁性層の間に中間層を通じて電流を流す形状で有ればよい。最も単純には、絶縁、あるいは導電基板上に下部電極 / (下地層または反強磁性層) / 固定磁性層 / 中間層 / 自由磁性層を気相成膜法を用いて形成する。あるいは下部電極 / (下地層) / 自由磁性層 / 中間層 / 固定磁性層 / (反強磁性層) を形成する。この多層膜をメサ型に加工し、側面を層間絶縁体で覆った後、上部電極を形成し、下部電極と上部電極間に電流を流し、磁性層1と磁性層2の間の磁化相対角の変化に応じた電圧変化を読む。

#### 【0098】

各磁性層、反強磁性層、層間絶縁層、電極、中間層等を形成する気相成膜法は、イオンビームデポジション (IBD)、クラスターイオンビームまたはRF、DC、ECR、ヘリコン、ICPまたは対向ターゲットなどのスパッタリング法、MBE、イオンプレーティング法等、通常薄膜形成に用いられるPVDで作製することができる。特に層間絶縁膜や、中間層作製にはCVDを用いてもよい。またさらにそれぞれの層が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物などである場合は、

化学ビームエピタキシや、ガスソースMBE、反応性蒸着、反応性スパッタを用いて作製してもよく、また気相成膜法で形成後、反応元素の原子、分子、イオン（プラズマ）、ラジカル等を、適当な分圧、反応温度、時間を制御することで反応させて作製してもよい。プラズマや、ラジカル作製には、ECR放電、グロー放電、RF放電、ヘリコンあるいはICP等により発生できる。

## 【0099】

また本発明の磁気抵抗素子のメサ加工は、通常の微細加工プロセスで用いられるイオンミリング、RIE、EB、FIB等の物理的あるいは化学的エッチング法、必要に応じた線幅を用いたフォトリソグラフィ技術を用いて作製することができる。また下部電極の平坦化のために、CMP法や、クラスターイオンビームエッチングを用いることもMR向上に効果的である。

## 【0100】

## (実施例1)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

## 【0101】

## (サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(8)/Ta(3)

## (サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

## (サンプル3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)/Ta(3)

(括弧内は膜厚で単位はnm)

ここで、Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)は下部電極兼下地層、PtMnは反強磁性体、CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)は固定磁性層、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は中間層、残りが自由磁性層（最表面Ta(3)は保護膜）である。

## 【0102】



熱処理条件は、240℃、5kOeの磁界中で1.5時間行った。それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が2~10 $\mu\text{m}^2$ 角になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。図のように自由磁性層の電流が流れる面積は、中間層に電流が流れる素子面積に比較して僅かに小さい大きさとした。加工した素子のMRを直流四端子法により室温で測定した。図2~図4に試料1~3のMR曲線例(5 $\times$ 5 $\mu\text{m}^2$ )を示す。RAは何れも、60~70 $\Omega\mu\text{m}^2$ 程度である。試料1、試料2では、通常のスピンバルブ型のMR曲線を示しMRは24及び、30%程度あった。一方、試料3では、MRは25%程度で、400Oe近傍に特徴的なMR値の変曲が見られる。これは試料3では磁性体層であるNiFe同士が、外部磁界が大きくなるに従い、スピントロップし、この変化が磁気抵抗の変化として観測されたものと思われる。すなわち、図5に模式的に示す自由磁性層内の外部磁界に対する磁化の応答のように、試料1、試料2においては外部磁場が強くなるにつれ、自由磁性層の磁化方向は外部磁場方向と並行に近づくものと思われる。一方、試料3においては、膜厚が厚い磁性体層(試料3では中間層側の磁性体層)が外部磁場に対して一度並行方向を向くために、MRが最大(本実施例では中間層を挟む上下の磁化方向が反平行)になるが、4000e程度で、自由磁性層の非磁性体層を挟む上下の磁性層がいったんスピントロップを行うため(図4、a)、中間層を挟む磁化の反平行状態が崩れ、MRが低下するものと思われる。この後、再び自由磁性層を構成する磁性体層が、何れも外部磁場に対して並行になろうとするためにMRが増大をはじめるものと思われる。

#### 【0103】

次に、これらのサンプルの $\pm 50$ (Oe)でのMR曲線の形から、試料1では抗磁力が大きく、また角型形状が悪い。試料2では抗磁力が最も小さく、形状も比較的良い。また試料3では角型が最も良いが、抗磁力が比較的大きいことが観察される。

#### 【0104】

図6にそれぞれの試料の、素子幅に対する抗磁力の変化を示す。試料1では素子サイズが微細になるにつれ、反磁界に起因すると思われる抗磁力の増大が見ら

れる。また試料 3 では、試料 1 に比べ素子幅の減少に対する抗磁力の増大が緩やかで、 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ の素子では試料 1 を下回る傾向が見られる。これは磁性体層に膜厚差を設けた非磁性体層との多層構造とすることで、実質的に反磁界の影響を受ける磁性層の膜厚が 2nm 程度となっていることによると考えられる。一方、試料 ②では、抗磁力の増大は、素子幅に対しほとんど見られない。これは、非磁性体層である Ta 層を挟んだ、同じ膜厚を持つ 2 層の NiFe からの漏れ磁界が静磁結合したことで反磁界が抑制された結果であると思われる。

## 【 0 1 0 5 】

サンプル 2 について、NiFe に挟まれた非磁性体層である Ta の厚みを変え抗磁力の変化を調べた。素子サイズは、 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とした。この結果、Ta 厚みが 2.6 ~ 10 nm の範囲ではサンプル ①よりも低い抗磁力を得た。非磁性体層として Ta の他、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al, SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>N, TiO, TiN, TiC, HfO<sub>2</sub>, HfN, HfC, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaN, TaC, BN, B<sub>4</sub>C などについて調べたところ、非磁性の金属、酸化物、窒化物、炭化物など何れであっても Ta と同様の効果を持つことが分かった。

## 【 0 1 0 6 】

次に、サンプル 2 について、素子サイズを  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とし Ta を挟む 2 層の NiFe の厚みをについて調べた。まず、2 層の厚みを同じにして厚みを変化させたところ、1 nm 以上 100 nm 以下では抗磁力の減少が確認できた。この膜厚の範囲で、Ta 層を挟む 2 層の NiFe の厚みを異なるように作製したところ、同じ膜厚であるときに比較し抗磁力は、増加する傾向が見られた。この磁性体層の膜厚差の関係をさらに、自由磁性層を、

サンプル a : NiFe(x)/Ta(3)/NiFe(Y)/Ta(3)/NiFe(Z)

サンプル b : NiFe(X)/Ta(3)/CoFe(Y)/Ta(3)/NiFe(Z)

サンプル c : NiFe(X)/Ta(3)/NiFe(Y)/Ta(3)/CoFe(Z)

について、X, Y, Z を様々に変化させることで調べた。この結果、サンプル a では、 $X+Y+Z$ の厚みが一定の条件において、 $X+Z=Y$ の条件で低い抗磁力が得られ、さらに  $X=Z$ のときほぼ最小値を得た。またサンプル b では、 $X+Y+Z$ の厚みが一定の条件において、NiFe の飽和磁化を  $M_{s1}$ , CoFe の飽和磁化を  $M_{s2}$ とすると、 $M_{s1} \times (X+Z) = M_{s2} \times Y$ の条件で低い抗磁力が得られ、さらに  $X=Z$ のときほぼ最小値を得た。

2×Y の条件で低い抗磁力が得られ、最小値はX=Z の時であった。さらにサンプル c では、 $Ms1 \times X + Ms2 \times Z = Ms1 \times Y$  の時に低い抗磁力を得た。

## 【0107】

これらのことから、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m (m = 1, 2, ...) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$  とすると、m が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、m が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と実質的に等しいときに低い抗磁力を得る磁気抵抗素子が可能となることが分かる。

## 【0108】

また、サンプル 3 について、NiFe に挟まれた非磁性体層として、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, Ag, Au について抗磁力の変化を調べた。素子サイズは  $2 \times 2 \mu m^2$  とした。サンプル 3 と同様に、抗磁力の値がサンプル 1 より小さくなる非磁性体の厚みは、V では 0.9 nm、Nb では 0.95 nm、Ta では 0.7 nm、Cr では 0.7 nm、Mo では 0.52 nm、W では 0.55 nm、Re では 0.42 nm、Ru では 0.8 nm、Ir では 0.4 nm、Cu では 0.8 nm などのように、約 1 nm よりも小さい領域で最小値を示し、それぞれ非磁性体層の厚みが増えるに従い、いったん抗磁力がサンプル①と同等にまで増大し、V では 1.8 nm、Cr では 2.5 nm、Re では 1.5 nm、Cu では 2.1 nm 等のように 1.5 ~ 2.6 nm で再び減少することが確認できた。尚、それぞれの、非磁性体の層厚は成膜速度から換算しているために、実際の膜厚とは多少の誤差があるものと思われる。また 2.6 nm 以上では抗磁力の減少は確認できるものの、サンプル 2 と同様、スピントロップは観測できなかった。本実施例の非磁性体は、単元素であるほか、これらの元素から選ばれた合金、またこれらの元素の一部を窒素、酸素などを反応させた化合物であってもよい。

## 【0109】

次に、サンプル 3 及びサンプル 1 と基本構成が同じで、素子サイズを  $2 \times 2 \mu m^2$  とする垂直電流型磁気抵抗素子において、自由磁性層の構成を、

サンプル d : NiFe(2×X)

サンプル e : NiFe(5/4×X)/Ru(0.7)/NiFe(3/4×X)

(括弧内の式はNiFeの厚み、単位はnm)

とし、Xを変えることで磁性体層の膜厚依存性を調べたところ、0.5nm以上100nm以下ではサンプルbの構成において抗磁力の減少が確認できた。100nm以上については素子加工が困難であったために測定を行っていないが、同様の効果が期待できるものと思われる。

#### 【0110】

この膜厚の範囲で、Ru層を挟む2層のNiFeの厚みが同じになるように作製したところ、異なる膜厚であるときに比較べMRは減少した。

#### 【0111】

この磁性体層の膜厚差の関係をさらに、自由磁性層を、

サンプルf : NiFe(X)/Ru(0.7)/NiFe(Y)/Ru(0.7)/NiFe(Z)

サンプルg : NiFe(X)/Ru(0.7)/CoFe(Y)/Ru(0.7)/NiFe(Z)

サンプルh : NiFe(X)/Ru(0.7)/NiFe(Y)/Ru(0.7)/CoFe(Z)

についてX,Y,Zを様々に変化させることで調べた。この結果、サンプルfでは、X+Y+Zの厚みが一定の条件において、

X+Z=Yの条件でMRが小さくなり、さらにX=Zのときほぼ最小値となった。またサンプルgでは、X+Y+Zの厚みが一定の条件において、NiFeの飽和磁化を $M_{s1}$ , CoFeの飽和磁化を $M_{s2}$ とすると、 $M_{s1} \times (X+Z) = M_{s2} \times Y$ の条件でMRは小さくなり、最小値はX=Zの時であった。さらにサンプルhでは $M_{s1} \times X + M_{s2} \times Z = M_{s1} \times Y$ の時にMRが最小値となった。

#### 【0112】

これらのことから自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側よりm (m = 1, 2, ...) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層mとし、前記磁性体層mの平均飽和磁化 $M_m$ と平均膜厚 $d_m$ の積を $M_m \times d_m$ とすると、mが奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、mが偶数である $M_m \times d_m$ の総和と異なる垂直電流型磁気抵抗素子では高MRを有する磁気抵抗素子が可能となることがわかる。

#### 【0113】

以上の自由磁性層の磁性体層、および固定磁性層の中間層近傍の磁性体層として、NiFeあるいは、CoFeを用いたが、CoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoN

b, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr, もしくはCoMnB等のCo系アモルファス材料、あるいはFeSiNb, Fe(Si,Al,Ta,Nb,Ti)N等のFe基微結晶材料、。あるいは、Fe,Co,Niから選ばれた金属強磁性元素を50%以上含む磁性体で、例えばFeCo合金、NiFe合金、NiFeCo合金、その他、FeCr、FeSiAl,FeSi,FeAl、FeCoSi、FeCoAl、FeCoSiAl、FeCoTi、Fe(Ni)CoPt、Fe(Ni)(Co)Pd、Fe(Ni)(Co)Rh、Fe(Ni)(Co)Ir、Fe(Ni)(Co)Ru等の強磁性、あるいは希薄磁性合金、またFeN、FeTiN、FeAlN、FeSiN、FeTaN、FeCoN、FeCoTiN、FeCoAlN、FeCoSiN、FeCoTaN等の窒化物、またFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、あるいはXMnSb、(Xは、Ni,Cu,Ptから選ばれた少なくとも一つ)、LaSrMnO<sub>3</sub>、LaCaSrMnO<sub>3</sub>、CrO<sub>2</sub>のハーフメタリック、あるいは、ペロブスカイト型酸化物、MnZnフェライト、NiZnフェライト等のスピネル型酸化物、ガーネット型酸化物等を50%以上含んでいる強磁性体またはフェリ磁性体であれば、同様の効果がある。

【 0 1 1 4 】

また以上の実施例では中間層としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いたが、この他SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、HfO<sub>2</sub>、HfN、HfC、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaC、BN、B<sub>4</sub>C、DLC、C<sub>60</sub>、あるいはこれらの混成物であっても同様の効果がある。

【 0 1 1 5 】

(実施例 2)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 1 1 6 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(32)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/((CoFe(4)/Ta(3)/CoFe(4))\*4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X)Fe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/((CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(5))\*4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

(括弧内は膜厚で単位はnm)

ここで、(CoFe(4)/Ta(3)/CoFe(4))\*4とは、(CoFe(4)/Ta(3)/CoFe(4))層を4階繰り返して作製したことを意味する。

## 【0117】

それぞれの構成を持つ、多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 5$ 、 $10 \times 25$ 、 $20 \times 50$ 、 $40 \times 100 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図7、及び図8に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。尚、サンプル1～3の中間層であるAl<sub>20</sub>3の膜厚Xはは、それぞれの素子面積において、測定値が100Ω程度となるように膜厚を調整している。微細加工後、300℃、5kOeの磁界中で1.5時間熱処理を行った。

## 【0118】

図7の形状に微細加工したサンプル1～3においてそれぞれの抗磁力とMRを比較した。結果を(表1)に示す。素子面積が $2 \times 5 \sim 20 \times 50 \mu\text{m}^2$ の大きさのサンプルでは、サンプル2、3がそれぞれサンプル①よりも低い抗磁力と高いMRを示した。一方、素子面積が $40 \times 100 \mu\text{m}^2$ では、サンプル2、サンプル3ともMRは高いものの、サンプル3の抗磁力はサンプル2を上回っていることがわかる。

## 【0119】

【表1】

素子形状	サンプル1 MR(%) / 抗磁力(Oe)	サンプル2	サンプル3
2×5	39/49	46/40	46/3
10×25	40/18	46/16	47/ 3
20×50	41/15	48/15	49/ 2
40×100	37/ 9	45/10	45/ 3

## 【0120】

また、同じサンプルを図8の形状に微細加工したところ、MRはそれぞれ1～2

%以上向上し、ヒステリシス形状の角型が改善した。

【 0 1 2 1 】

(実施例 3)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 1 2 2 】

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(d<sub>1</sub>)/Ru  
(0.7)/NiFe(d<sub>2</sub>)/Ta(3)

(括弧内d<sub>1</sub>、d<sub>2</sub>は膜厚で単位はnm)

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が2μm角になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。熱処理条件は、260℃、5kOeの磁界中で1.5時間行った。作製した素子を±200(Oe)の印可磁界中でMRを測定し、比較的小外部磁界におけるMRの変化を調べた。結果を(表2)に示す。尚ここでCoFeの飽和磁化M<sub>1</sub>は2.15TまたNiFeの飽和磁化はM<sub>2</sub>は1Tで、この組成ではCoFeがより高スピン分極率である。また表中N<sub>m</sub>とは外部磁界に応答する実効膜厚d<sub>22</sub>を、 $d_{22} = (M_2 \times d_2 - M_1 \times d_1) / M_2$ より算出し印可磁界方向における膜面内の反磁界係数を求めた値である。mたSは、 $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2$ の絶対値である。

【 0 1 2 3 】

【表 2】

d1	d2	$(M1 \times d1 + M2 \times d2) / S$	$(M2 \times d2 - M1 \times d1) / M2$	Nm	MR (%)
2	4.5	44	0.2	0.00008	40
2	4.8	18.2	0.5	0.0002	46
2	5	13.28571429	0.7	0.003	47
2	10	2.50877193	5.7	0.004	49
2	20	1.547770701	15.7	0.008	43
2	30	1.33463035	25.7	0.012	41
2	50	1.188183807	45.7	0.019	40
2	100	1.089864159	95.7	0.036	30

## 【0 1 2 4】

(表 2) より、 $(M1 \times d1 + M2 \times d2) / S$  の値が 1.1 よりも大きく 20 よりも小さい範囲で、且つ Nm が 0.02 よりも小さい領域で高い MR が得られることが分かる。これらは、Nm が大きい場合、磁区の乱れが生じ MR が減少し、また  $(M1 \times d1 + M2 \times d2) / S$  の値が大きい場合、反強磁性カップリングの影響を強く受けるために抗磁力が増大し、磁化回転が困難になったためと思われる。

## 【0 1 2 5】

また本実施例では、軟磁性材料として Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> を用いたが、他に、FeSiAl, FeSi, Fe<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> 合金あるいは、CoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoNb, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr, もしくは CoMnB 等の Co 系アモルファス材料、あるいは FeSiNb, Fe(Si, Al, Ta, Nb, Ti)N 等の Fe 基微結晶材料、MnZn フェライト, NiZn フェライト等の酸化物材料等を用いても同様の条件下で好ましい MR を得た。また高スピン分極材料としては、Fe, Co, Ni から選ばれた金属強磁性元素を 50% 以上含む磁性体で、例えば本実施例のように、Fe<sub>X</sub>Co<sub>(100-X)</sub> ( $15 \leq X \leq 100$ ) 組成の FeCo 合金、また、その他として Ni<sub>X</sub>Fe<sub>(100-X)</sub> ( $40 \leq X \leq 70$ ) 組成の NiFe 合金、



NiFeCo合金、その他、FeCr、FeSiAl、FeSi、FeAl、FeCoSi、FeCoAl、FeCoSiAl、FeCoTi、Fe(Ni)CoPt、Fe(Ni)(Co)Pd、Fe(Ni)(Co)Rh、Fe(Ni)(Co)Ir、Fe(Ni)(Co)Ru等の強磁性、あるいは希薄磁性合金、またFeN、FeTiN、FeAlN、FeSiN、FeTa<sub>3</sub>N、FeCoN、FeCoTiN、FeCoAlN、FeCoSiN、FeCoTa<sub>3</sub>N等の窒化物、またFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、あるいはX<sub>2</sub>MnSb、(Xは、Ni、Cu、Ptから選ばれた少なくとも一つ)、LaSrMnO<sub>3</sub>、LaCaSrMnO<sub>3</sub>、CrO<sub>2</sub>のハーフメタリック強磁性体、ペロブスカイト型酸化物、スピネル型酸化物、ガーネット型酸化物等、を50%以上含んでいることでも同様の条件下で好ましいMRを得た。

## 【 0 1 2 6 】

## (実施例 4)

NiFeメッキで構成した下部シールド上に下地層兼磁気分離層1としてTa、固定磁性層1として、PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)、中間層1としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、磁性体層1としてCoFe(1)/NiFe(4)、保護層としてTa(2)を成膜したのち、メサ型に微細加工を施し、層間絶縁膜1を形成後、ECRでTaを除き、続いて磁性体層2であるNiFe(10)で構成されたフラックスガイドを形成後、非磁性体層2であるRu(0.7)、磁性体層3であるCoFe(2)、中間層2であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、固定磁性層2であるCoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)と保護層を形成し、フラックスガイドを残すようにメサ加工した後、層間絶縁膜2を形成し、磁気分離層2と上部シールドを設け、図9に示す、フラックスガイド型のセンサーを作製した。

## 【 0 1 2 7 】

尚、多層膜の構成は以下のような構成となる。

## 【 0 1 2 8 】

下部シールド/磁気分離層1 /PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(4)  
/NiFe(10)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/磁気分離層2/上部シールド

次に、このセンサーを260℃の磁場中で熱処理することで、固定磁性層1と固定磁性層2の磁化を同方向に固定した。磁性体層1と磁性体層2は強磁性カップリング、また磁性体層2と磁性体層3は反強磁性カップリングをしている。従っ

てフラックスガイドを通じて導入される外部磁界に対して非磁性層 1 または非磁性層 2 を挟む磁性体層の磁化方向がそれぞれで異なる極性を示すことになる。上部電極から下部電極に電流を流し、下部電極とフラックスガイド間の電位を  $V_1$ 、フラックスガイドと上部電極間の電位を  $V_2$  とし、それぞれの電位の差を図 10 のように取ることで、 $S/N$  の高いセンス出力を得た。

## 【 0 1 2 9 】

また本実施例の他、自由磁性層をメモリとした MRAM 等においても、高い  $S/N$  を得ることができた。

## 【 0 1 3 0 】

## (実施例 5)

マグネトロンスパッタにより Si 熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

## 【 0 1 3 1 】

## サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/((CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)))/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(6)/Ta(3)

## サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/((CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3))\*10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(6)/Ta(3)

## サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/((CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(3))\*10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(6)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位は nm)

ここで、(CoFe(Y)/Ru(0.7)/CoFe(Y))\*10 とは、(CoFe(Y)/Ru(0.7)/CoFe(Y)) 層を 10 回繰り返して作製したことを意味する。また、CoFe は飽和磁化が 2 T、NiFe は 1 T のものを用いた。

## 【 0 1 3 2 】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が  $2 \times 5$ 、 $10 \times 25$ 、 $20 \times 50$ 、 $40 \times 100 \mu m^2$  になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵

抗素子とした。尚、サンプル 1 ～ 3 の中間層である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の膜厚 Z は、それぞれの素子面積において、測定値が 100 Ω 程度となるように膜厚を調整している。微細加工後、330℃、5 k O e の磁界中で 1.5 時間熱処理を行った。

【 0 1 3 3 】

それぞれの MR を ±5000e で測定した結果を（表 3）に示す。

【 0 1 3 4 】

【表 3】

素子形状	サンプル 1 MR(%)	サンプル 2 MR(%)	サンプル 3
2×5	25	30	18
10×25	27	32	18
20×50	26	31	22
40×100	17	22	10

【 0 1 3 5 】

サンプル 1 及び 2 では、反強磁性体無しでもスピバルブ型の MR を示したのに対し、サンプル 3 では、保持力差型の MR 特性を示した。素子面積が 40×100 μ m<sup>2</sup> の大きさのサンプルでは、サンプル 1 ～ 3 とともに MR の低下が大きい。これは、素子面積が増大し 1000 μ m<sup>2</sup> を超えたあたりで、固定磁性層内の磁区が多軸化が著しくなったためと思われる。また何れの素子形状においても、サンプル 1 または 2 の方が高い MR を示している。サンプル 3 での MR の低下は固定磁性層である (CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(3))\*10 層から漏れ磁界が生じ、自由磁性層である CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe 層の磁区に乱れを生じ、MR が低下したものであると思われる。またサンプル 1 に比べサンプル 2 の MR が高いのは、非磁性体層と磁性体層の層数がより多いために安定した固定磁性層として働いているものと思われる。

【 0 1 3 6 】

このように、固定磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m (m = 1, 2, ...) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の

平均飽和磁化 $M_m$ と平均膜厚 $d_m$ の積を $M_m \times d_m$ とすると、 $m$ が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 $m$ が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しいことで、高いMRが実現できることが分かる。

## 【0137】

次に、サンプル2について、CoFeに挟まれた非磁性体層として、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, Ag, AuについてMRの変化を調べた。熱処理温度は200～450℃とした。また素子サイズは $2 \times 2 \mu m^2$ とした。サンプル2と同様に、高いMRが得られる非磁性体の厚みは、0.3 nm～2.6 nmの範囲であった。また熱処理温度が高くなるにつれ特に0.6 nm以下の膜厚のサンプルでは、MRの低下が著しかった。非磁性体としては上記の金属元素の合金、あるいはこれらの金属元素を50%以上含む合金または化合物であっても同様の効果があることが確認できた。

## 【0138】

また、磁性体層の厚みとしては、0.3 nm以上10 nm以下であるときに、高いMRを実現できた。

## 【0139】

## (実施例6)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

## 【0140】

## サンプル1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

## サンプル2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.25)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

## サンプル3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.35)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.25)/Ru(0.35)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

## サンプル4

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/RuAl<sub>0</sub>(0.8)/Ru(0.35)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/  
NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここで、CoFeは飽和磁化が2.2T、NiFeは1Tのものを用いた。

#### 【0141】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。尚、サンプル①～④の中間層であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚は、それぞれの素子面積において、RAが $100 \Omega \mu\text{m}^2$ 程度となるようにした。

#### 【0142】

微細加工後、300℃及び400℃で、5kOeの磁界中で1.5時間熱処理を行った。

#### 【0143】

それぞれのMRを±5000eで測定した結果を(表4)に示す。

#### 【0144】

【表4】

温度	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4
℃	MR(%)	MR(%)	MR(%)	MR(%)
300	48	43	35	30
400	2	15	13	11

#### 【0145】

(表4)に示すように、固定磁性層の非磁性体層としてRuを用いたサンプル1では、300℃の熱処理では最も高いMRを示したものの、400℃の熱処理後では最もMRの低下が大きかった。これは他のサンプルに比べ、固定磁界の劣化が最も大きかったことから、CoFe磁性体層とRu層の層構造が熱処理により乱れた、あるいは相互拡散を起こしたためと思われる。その他のサンプルでは400℃の熱処

理後も、固定磁界が強った。サンプル 2 ～ 4 での 400℃での MR の低下には、本実施例サンプルにおける中間層である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸化条件が不十分であったことが含まれているものと考えられる。

## 【 0 1 4 6 】

またこの他の実験から非磁性体層としては、金属 X (X=Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Os) と酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた R (R=, SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>N, TiO, TiN, TiC, HfO<sub>2</sub>, HfN, HfC, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaN, TaC, BN, B<sub>4</sub>C、あるいは以上の合成物) を X/R の 2 層以上に多層化する、あるいは金属 X と酸化物 R の化合物とすることでも耐熱性の向上が見られた。

## 【 0 1 4 7 】

## (実施例 7)

マグネトロンスパッタにより一軸磁界中で Si 熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

## 【 0 1 4 8 】

## サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/X(3)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(0.25)/NiFe(4)/Ta(3)

## サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/X(3)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(0.25)/NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位は nm)

ここで、X は、Hf (bcc), Nb (bcc), Ta (bcc), Ru (hcp), Pt (fcc), Cu (fcc) を選び、また CoFe は bcc 構造となる組成を選んだ。

## 【 0 1 4 9 】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。尚、サンプル①、②の中間層である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の膜厚は、それぞれの素子面積において、RA が  $100 \Omega \mu\text{m}^2$  程度となるようにした。成膜直後の MR 値を測定した結果を (表 5) に示す。

【 0 1 5 0 】

【表 5】

X	結晶構造	サンプル 1 bcc	サンプル 2 hcp
		MR (%)	MR (%)
Mn	bcc	3	2
Ag	fcc	3	5
Hf	bcc	15	10
Ta	bcc	15	11
Nb	bcc	13	8
Cr	bcc	15	16
Ru	hcp	7	13
Pt	fcc	7	14
Cu	fcc	8	21

【 0 1 5 1 】

またその他の実験の結果、固定磁性層が磁性体層と非磁性体層の多層膜である場合、下地層として I V a ~ V I a および, V I I I および Cu より選ばれた少なくとも 1 種の元素を選ぶことで、

反強磁性材料を用いずとも、成膜直後より、強い反強磁性結合を生じる働きがあることが分かった。またこれらの下地を用いた MR は、FeMn 等の反強磁性体を用いるよりも高温まで MR の劣化が少ないことが確認できた。特に、この下地層と、下地層と接する磁性体層が fcc または hcp 構造から選ばれた少なくとも 1 つの結晶構造、または、いずれもが bcc 構造であることで、特に固定層内の磁性体層間の反強磁性結合を強くし高い MR を得る働きがあることが分かった。またこれらのサンプルと、下地層の代わりに FeMn あるいは IrMn を用いたサンプルを 3 0 0 ~ 4 5 0 ° C の磁場中で熱処理後の MR を比較したところ、本実施例の下地を用い

た垂直磁気抵抗効果素子の方が、高いMRを示した。

【0152】

(実施例8)

マグネトロンスパッタにより一軸磁界中でSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【0153】

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/X(30)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここで、Xは、Crベースの反強磁性材料またはMnベースの反強磁性材料である。

【0154】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。350℃、磁場中で熱処理後のMR値を測定した結果を(表6)に示す。

【0155】

尚、表中組成を分析したものについては、組成比も記す。

【0156】



【表 6】

	反強磁性体	MR (%)
比較例	IrMn	6
比較例	FeMn	7
実施例	Cr80Mn20	25
実施例	Cr50Mn50	27
実施例	CrTc	10
比較例	Cr99.5Ru0.5	3
実施例	Cr99Ru1	20
実施例	Cr95Ru5	25
実施例	Cr80Ru20	24
比較例	Cr75Ru25	2
比較例	Cr99.5Rh0.5	4
実施例	Cr99Rh1	23
実施例	Cr90Rh10	27
実施例	Cr80Rh20	25
比較例	Cr75Rh25	7
比較例	Cr99.5Re0.5	6
実施例	Cr99Re1	14
実施例	Cr90Re10	25
実施例	Cr80Re20	17
比較例	Cr75Re25	5
実施例	CrOs	12
実施例	CrIr	19
実施例	Cr50Pd50	12
実施例	CrPt	13
実施例	CrAg	11
実施例	Cr50Au50	19
実施例	Cr95Al5	13
実施例	Cr76Al24	22
実施例	Cr70Al30	20
実施例	CrPtRu	18
実施例	CrPdRu	17
実施例	CrPtRe	16
実施例	CrPdRe	18
実施例	CrPtRh	15
実施例	CrPdRh	13

【0157】

(表 6) のように、反強磁性体層が、Mn、Tc、Ru、Rh、Re、Os、

I r、P d、P t、A g、A u、A lから選ばれた少なくとも1種とC rの合金であるとき、優れた耐熱処理性を表す。またその他の実験からこれらの合金前記組成以外の添加元素が10at%以下含まれていても同様の効果があることが分かった。

## 【0158】

## (実施例9)

マグネトロンスパッタにより一軸磁界中でSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

## 【0159】

## サンプル1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/X(30)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

## サンプル2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(2)/X(30)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

## サンプル3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(2)/X(30)/Co(2)/CoFe(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここで、XはMnベースの反強磁性材料である。

## 【0160】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。5 K0eの磁場中で350℃で熱処理後のMR値を測定した結果を(表7)に示す。

## 【0161】

尚、表中組成を分析したものについては、組成比も記す。

## 【0162】

【表 7】

	反強磁性体	サンプル 1	サンプル 2	サンプル
		MR (%)	MR (%)	MR (%)
比較例	IrMn	6	7	9
比較例	FeMn	7	8	10
比較例	Pt35Mn65	1	1	1
実施例	Pt40Mn60	18	24	25
実施例	Pt48Mn52	26	29	31
実施例	Pt55Mn45	17	19	22
比較例	Pt60Mn40	2	2	2
比較例	Pd35Mn65	1	1	1
実施例	Pd40Mn60	11	14	15
実施例	Pd50Mn50	16	18	20
実施例	Pd55Mn45	12	15	16
比較例	Pd60Mn40	1	1	1
比較例	(PtPd)35Mn65	1	1	1
実施例	(PtPd)40Mn60	15	17	21
実施例	(PtPd)Mn	23	26	29
実施例	(PtPd)Mn	16	18	20
比較例	(PtPd)Mn	1	1	1

【0163】

(表 7) より、Pt または Pd を含有する Mn 系反強磁性材料では、特定の組成範囲では、350℃の熱処理温度においても IrMn、FeMn 以上の耐熱処理性を示す。またこれらの実施例のサンプルを VSM で磁化曲線を調べたところ、450℃の熱処理後においては、350℃よりさらに固定磁界が上昇し、固定磁性層の飽和磁化の減少がほとんど見られなかった。一方、IrMn や FeMn では 450℃の熱処理後に固定磁性層の飽和磁化が著しく減少し、固定磁界が失われ相互拡散が起こっているものと思われる。

## 【0164】

またサンプル①の下地として NiFeCr を用いたサンプル②では、さらに耐熱性が向上していることが分かる。同様の効果は NiFe、Cu 等をはじめ fcc 構造を持つ下地層あるいは hcp、hct 構造を持つ下地層で確認できた。また X 線回折の分析の結果、実施例のような下地を設けることで、反強磁性膜の (111) 面配向が強くなっていることが分かった。また先述の (実施例 8) 記載の Cr ベース反強磁性膜においては、下地層が bcc 構造となるとき、さらに耐熱性が向上することが分かった。

## 【0165】

さらにサンプル③のように反強磁性体に Co 層を設けることで、さらに耐熱処理性が向上することがわかる。Co は、CoFe に比較し、相互拡散を起こしにくいためと思われる。

## 【0166】

以上のことから、反強磁性体層が、組成式  $Mn_{100-X}Me_X$  (Me は Pd、Pt から選ばれた少なくとも 1 種) で表され、 $40 \leq X \leq 55$  (原子量%) の範囲である時に好ましい耐熱処理性を示す。これは、IrMn、FeMn に比較し、貴金属含有量が多いためであると思われる。またこの他の実験からこの MnMe 組成に、さらに Tc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Al 等の含有量が 10 at % 以下含まれていても優れた耐熱性を示した。

## 【0167】

また、反強磁性体層が下地層上に形成され、前記下地層と前記反強磁性体層が fcc または hcp 構造から選ばれた少なくとも 1 つの結晶構造、あるいは前記下地層

と前記反強磁性体層がいずれもbcc構造であるとき、耐熱性が向上する。これは反強磁性体の結晶成長が下地層により促進され、歪みが減少することにより、反強磁性体を構成する元素の拡散が抑制されるためであると思われる。

【0168】

また少なくとも反強磁性体と接する磁性体層が、Coである時、特に耐熱処理性が高い。

【0169】

(実施例10)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【0170】

サンプル1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/X(0.5)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ta(3)

サンプル2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(1.5)/X(0.5)/CoFe(1.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここで、固定磁性層の一部を構成する強磁性体である。

【0171】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。350℃、磁場中で熱処理後のMR値を測定した結果を(表8)に示す。

【0172】

尚、表中組成を分析したものについては、組成比も記す。

【0173】

【表 8】

	反強磁性体	サンプル 1	サンプル 2
		MR (%)	MR (%)
比較例	CoFe	23	23
実施例	Fe <sub>30</sub> 4	30	34
実施例	MnZnフェライ ト	32	33
実施例	FeAlO	36	38
実施例	FeTaN	32	34
実施例	FeHfN	32	35
実施例	FeTaC	33	36
実施例	FeHfC	33	36
実施例	CoFeB	37	38
実施例	CoTaZr	38	40
実施例	CoTaNb	33	35

## 【0174】

(表 8) から、少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、酸素または窒素または炭素から選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有する強磁性体を用いることで、耐熱性が著しく向上することが分かる。

## 【0175】

これは、磁性体層の少なくとも一部が酸化物、窒化物あるいは炭化物など比較的熱安定な物質で構成されることで、熱処理時の層間拡散に基づく MR の劣化を抑制できたためと思われる。この構成は本実施例のように、磁性体層がその層内

において、金属強磁性体／酸素、窒素または炭素含有強磁性体／金属強磁性体のような3層構造、酸素、窒素または炭素含有強磁性体／金属強磁性体のような2層構造、あるいはさらに磁性体層が全部、酸素、あるいは窒素を含有した強磁性体であってもよい。

## 【 0 1 7 6 】

酸素含有強磁性体としては本実施例のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnZnフェライトの他、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等でも効果があることを確認している。また本実施例のFeAlO<sub>3</sub>のようなTMO (T=Fe, Co, Ni M= Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mgから選ばれた一つ以上)等の酸化物強磁性体でも同様の効果があることを確認している。また窒素含有強磁性体としては本実施例のFeTaN, FeHfNの他、TMN(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mgから選ばれた一つ以上)等の窒化物強磁性体、また炭素含有強磁性体としては本実施例のFeTaC, FeHfCの他、TMC(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mgから選ばれた一つ以上)等の窒化物強磁体でも同様の効果を確認している。

## 【 0 1 7 7 】

また本実施例のように、少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、アモルファス強磁性体であることで、熱処理時の層間拡散を抑制できる。アモルファス材料として特に限定はないが、Co(Fe)NbZr, Co(Fe)TaZr, CoFeB, Co(Fe)Ti, Co(Fe)Zr, Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe<sub>9</sub>MoVZr, もしくはCo(Fe)MnB等では高耐熱処理性の効果を確認している。

## 【 0 1 7 8 】

(実施例 11).

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

## 【 0 1 7 9 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(da)/CoFe(df)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

dfおよびdaを様々に変えて作製したそれぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。350℃、磁場中で熱処理後のMR値を測定した結果を(表9)に示す。

【0180】



【表 9】

	膜厚df	da	df/da	サンプル1
	nm	nm		MR (%)
比較例	1	3	0.33	6
比較例	2	3	0.66	8
比較例	10	3	3.3	7
比較例	50	3	17	6
比較例	60	3	20	3
比較例	1	5	0.2	9
実施例	2	5	0.4	18
実施例	10	5	2	13
比較例	50	5	10	7
比較例	60	5	12	5
比較例	1	10	0.1	9
実施例	2	10	0.2	24
実施例	10	10	1	32
実施例	50	10	5	21
比較例	60	10	6	9
比較例	1	20	0.03	8
実施例	2	20	0.1	23
実施例	10	20	0.5	29
実施例	50	20	2.5	19
比較例	60	20	3	8
比較例	1	100	0.01	2
比較例	2	100	0.02	4
実施例	10	100	0.1	17
実施例	50	100	0.5	21
比較例	60	100	0.6	9
比較例	1	200	0.005	1
比較例	2	200	0.01	3
比較例	10	200	0.05	6
比較例	50	200	0.25	9
比較例	60	200	0.3	7

【0181】

またそれぞれの微細加工前のサンプルを260℃、350℃、400℃、450℃磁場中熱処理後、VSMを用いて磁化曲線を調べた。全体的に、固定磁性層の厚みが厚く、反強磁性体の厚みが薄いほど、熱処理後の固定磁界がつよく、磁性体の構造が維持される傾向はあるが、反強磁性体が薄すぎると、固定磁界が減

少する傾向があった。また磁性体層の厚みが厚すぎると、固定磁界の減少が見られた。また 260℃～450℃後と熱処理温度が上がるにつれ、熱応力や、中間層界面の乱れによるものと思われる抗磁力の増大が観察されたものの、固定磁界そのものは次第に強くなり、熱処理温度が 350℃～400℃と高温プロセスを用いることで、反強磁性膜の固定磁界が増大するという効果が明らかとなった。これはMRカーブでも確認している。

## 【0182】

この一例として、図11に260℃と400℃で熱処理を行ったMR曲線を示す。

## 【0183】

但し、サンプル形状は、

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(300)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ta(3)

である。図から中間層が最適化されていないため、あるいはFeCo3nm/PtMn30nmの比率が0.1と比較的小さいことによる拡散の影響と思われるMRの低下が観測されるものの、400℃の熱処理後において、明らかな固定磁界の増大が観察される。

## 【0184】

本実施例の中で、最も優れたサンプルにおいては450℃の熱処理後も15%以上のMRを得ている。MR値は、中間層の出来具合にも依存するために、実質的に本実施例の範囲すなわち、固定磁性層の層厚df、反強磁性体の厚みをdaとすると

$$2 \leq df \leq 50 \text{ nm}, 5 \leq da \leq 100 \text{ nm}, 0.1 \leq df/da \leq 5$$

の範囲においては優れた耐熱性が得られることが分かる。

## 【0185】

また本実施例では反強磁性体としてPtMnを用いたが、その他の反強磁性体においても350℃から450℃で熱安定性が得られる範囲はほぼ同じであることが確認できた。

## 【0186】

(実施例12)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 1 8 7 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(20)/CoFe(6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/((Cu(250)/Ta(3))\*2)/PtMn(20)/CoFe(6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/((Cu(50)/Ta(3))\*10)/PtMn(20)/CoFe(6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

また(Cu(50)/Ta(3))\*10とは、Cu(50)/Ta(3)を10回多層化したことを意味する。

【 0 1 8 8 】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。300℃、350℃、400℃、450℃での磁場中熱処理後のMR値を(表10)に示す。

【 0 1 8 9 】

【表 1 0】

熱処理温度	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
300	45	46	47
350	25	32	37
400	12	20	25
450	8	15	20

【 0 1 9 0 】

(表10)より、300℃の熱処理ではサンプル1、サンプル2、サンプル3のいずれも同程度のMRを示すのに対し、熱処理温度が上がるにつれ、サンプル2あるいはサンプル3のように下地電極が多層化されているほうが、MRの劣化

が少ない。

#### 【0191】

同様の下部電極が、多層化されたことによる熱処理特性の向上は、CuとTaの組み合わせの他、Ag、Au、Al、Cuから選ばれた少なくとも1種を主組成とする高導電性金属層と、IVa～V Iaおよび、VII I Iから選ばれた少なくとも1種を主組成とする元素、あるいは導電性酸化物、導電性窒化物、導電性炭化物より選ばれた粒成長抑制層との多層膜であれば同様の効果があることが確認できた。これらの多層膜電極は、熱処理による電極の粒成長を抑制し、層構造の乱れを少なくする働きがあるために、耐熱性を高まったものと考えられる。また、高導電性金属層の厚みとしては、粒成長の抑制の点から、数nm～100nm程度、粒成長抑制層としては数nm～数nm程度が好ましい。

#### 【0192】

以上の実施例1～12においては、トンネル磁気抵抗効果を用いた素子について記載した。このトンネル磁気抵抗効果は、中間層が酸素、窒素、炭素、硼素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む絶縁体または半導体であるときに起こり、具体的な酸化物、窒化物、炭化物、硼素化物、または半導体としては、SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、HfO<sub>2</sub>、HfN、HfC、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaC、BN、B<sub>4</sub>C、DLC、C<sub>60</sub>において同様の効果を確認している。またこれらの中間層内に、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、RhIr、Ruなどをはじめとする元素が20%以下含まれていても、十分高抵抗であれば同様の効果を得ている。この中間層の形態としては、絶縁物と導電物の多層構造でもよく、また導電元素が絶縁体に覆われた構造でもよい。

#### 【0193】

次に、本実施例では中間層が非絶縁体であり、GMR効果により磁気抵抗効果を示す場合について記載する。

#### 【0194】

##### (実施例13)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した  
サンプル1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(2.2)/Co(1)/NiFe(2)

/Pt(7)/Ta(10)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(2.2)/Co(1)/NiFe(2)  
/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3))

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(2.2)/Al2O3(0.3)/Co  
(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 4

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(1.1)/Al2O3(0.3)/Cu  
(1.1)/Co(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 5

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/CuAlO(2.2)/CoFe(1)/Ni  
Fe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 6

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/FeN(3)/Cr(0.7)/FeN(2)/CoFeB(1)/CuAlO(2.2)  
/CoFeB(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

それぞれの多層膜をEBリソを用いて素子面積が $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ になるようにメ  
サ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 に示すような  
断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。なお、微細化された素子の厚みは何  
れも同じとした。

【 0 1 9 5 】

磁場中熱処理後のMR値と抵抗値を（表11）に示す。

【 0 1 9 6 】

【表 1 1】

サンプル	$\Omega$	MR (%)
1	0.6	2
2	0.5	10
3	1	12
4	1.1	15
5	0.8	12
6	1.5	8

## 【0197】

サンプル1とサンプル2より、自由磁性層が本発明の構成となることで、MRの向上が見られる。これは本発明の自由磁性層により磁区構造が変化したこと、および微細化により増大した反磁界を減少したためであると思われる。また、サンプル3あるいはサンプル4のように、高抵抗である非磁性体と遷移金属の多層膜とすることで、抵抗が上昇し、且つMRが向上していることが分かる。また同様のことが5のように、高抵抗非磁性体と遷移金属の化合物でも見られる。またサンプル6のように、磁性体層を高抵抗な窒化物やアモルファス強磁性体にすることで、若干MRが低下するものの、抵抗が増大していることがわかる。

## 【0198】

以上のように、中間層が遷移金属から選ばれた少なくとも1種の元素、あるいは遷移金属と酸素、窒素または炭素から選ばれた少なくとも1種の化合物導電性材料であり、かつ素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とすることで、高MR、高抵抗を持つGMR効果を利用した垂直電流型磁気抵抗効果素子が作製できことが分かる。

## 【0199】

素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下であるのは素子抵抗の向上のために必要で、また、微細化による抗磁力の劣化先述の本発明の磁気抵抗素子により解決すること

ができる。

#### 【 0 2 0 0 】

また中間層としては、本実施例のCuの他、遷移金属のなかでも特に、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Osから選ばれた少なくとも1種であることで同様の効果が得られることを確認している。

#### 【 0 2 0 1 】

また本実施例のRuAlO化合物や、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ruあるいは、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の多層膜のように、これらの元素が導電性を失わない程度に酸化、窒化あるいは炭化した導電性化合物、あるいは前記遷移金属Xと酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれたR (R=, SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>N, TiO, TiN, TiC, HfO<sub>2</sub>, HfN, HfC, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaN, TaC, BN, B<sub>4</sub>C、あるいは以上の合成物)のXR化合物、あるいはX/Rの2ように層以上の多層膜を用いることで素子抵抗の向上あるいは耐熱性の向上ができることが確認できた。

#### 【 0 2 0 2 】

また中間層を挟む磁性体として、本実施例のCoFeBの他、少なくとも一つの磁性層の少なくとも一部が、酸素、窒素または炭素を含有する強磁性体、またはアモルファス強磁性体であることで、CPPGMR効果による垂直電流型磁気抵抗素子の素子抵抗を向上させることができる。具体的には、酸素含有強磁性体としてはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnZnフェライト、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等、またはTMO (T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の酸化物強磁性体で同様の効果が見られた。また窒素含有強磁性体としてはTN, TMN(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の窒化物強磁性体で同様の効果が見られた。また炭素含有強磁性体としてはTMC(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等で同様の効果が見られた。またアモルファス材料として、Co(Fe)NbZr, Co(Fe)TaZr, CoFeB, Co(Fe)Ti, Co(Fe)Zr, Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe<sub>9</sub>MoVZr, もしくはCo(Fe)MnB等で同様の効果を確認している。

#### 【 0 2 0 3 】

## (実施例 1 4)

MOS基板上に、マグネトロンスパッタにより下部電極配線を施し、CMPをかけたMOS基板上に、次のような多層膜を作製した。

## 【0 2 0 4】

## サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(1)/FeCo(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(10)/PtMn(20)/Ta(3)

## サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(1)/FeCo(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(10)/PtMn(20)/Ta(3)

## サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(3)/Ru(0.7)/FeCo(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(10)/PtMn(20)/Ta(3)

それぞれの膜の素子形状が a を長軸、b を短軸とする略楕円体となるようにステッパを用いてメサ加工し、それぞれの多層膜において、a/b が 1、1.5、5、10、12 の比率となる素子を作製した。尚全て a の長さは 1000nm とし、素子はワード線およびセンス線の幅は 2000nm とした。微細加工後、上部配線を形成し、400℃の水素シンターを行った後、図 1 2 に示すようなメモリ素子とした。このメモリーを 240℃の真空中で、10kOe の磁場を印可し、固定磁性層の磁化方向を決定した。

## 【0 2 0 5】

図 1 2 に示す MOS が OFF の状態で、ワード線、及びセンス線に電流を流し、発生するクロス磁界により自由磁性層に書き込みを行い、次に MOS が ON の状態で、各素子にセンス電流を流し、自由磁性層が固定磁性層に対して、磁化が平行のときと、反平行の時の出力を比較した。それぞれの素子に必要な書き込み消費電力と、出力値について、規格化した値を消費電力について（表 1 2）また出力値について（表 1 3）に示す。

## 【0 2 0 6】



【表 1 2】

	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
1	1	0.01	0.04
1.5	1.4	0.08	0.3
5	1.7	2	2.3
10	14.6	8.6	9.2
12	19.6	12	13

【0 2 0 7】

【表 1 3】

	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
1	1	1.2	1.1
1.5	1.1	1.3	1.2
5	1.2	1.5	1.4
10	1.3	1.4	1.2
12	0.9	1.1	1

【0 2 0 8】

(表 1 2) および (表 1 3) より、本実施例のサンプル 2 及びサンプル 3 においては、低消費電力と高出力を両立できることが分かる。またこのとき、素子形状は  $a/b$  が  $1.5 < a/b < 10$  以下であるとき最も高い出力が得られる。

【0 2 0 9】

(実施例 1 5)

AlTiC 基板上に次のような構成をもつ磁気センサー (図 1 3) を形成した。

【0 2 1 0】

サンプル 1

下部シールド/磁気分離層 1 /PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(3)

サンプル 2

下部シールド/磁気分離層 1 /PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(3)

/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/磁気分離層 2/上部シールド

サンプル 3

下部シールド/磁気分離層 1 /PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(3)

/NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)/磁気分離層 2/上部シールド

ここで、下線部は（図 1 3）のフラックスガイドに相当する。また熱処理は、フラックスガイド方向に 2 8 0℃ 1. 5 時間 5 k O e で行った後、フラックスガイドに垂直に（図 1 3 紙面に垂直）1 8 0 0℃ 1. 5 時間 5 K O e の磁場中で行った。

【 0 2 1 1 】

3 種類のセンサーを用いて、トラック密度が 90kTPI (tracks per inch) , 線記録密度は 550kBPI (bits per inch) で記録された HDD 記録媒体をデータ転送速度 211Mビット/秒で再生実験を行った。ヘッドの浮上量は 20nm とした。ヘッドのビット誤り率はサンプル 1 が  $1 \times 10^{-7}$ 、サンプル 2 が  $1 \times 10^{-8}$ 、サンプル 3 が  $1 \times 10^{-8.5}$  であった。

【 0 2 1 2 】

以上の実施例のように本発明の自由磁性層を用いた磁気センサーは高い BER を実現できる。

【 0 2 1 3 】

（実施例 1 6）

マグネトロンスパッタにより一軸磁界中で Si 熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 2 1 4 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(4)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

サンプル 4

Ta(3)/((Cu(5)/Ta(1))\*100)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

サンプル 5

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co<sub>30</sub>Fe<sub>70</sub>/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 6

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 7

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 8

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(1)/NiFe(2)/PtMn(15)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 6 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 または図 7 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。5Koe磁場中で300～400℃で熱処理後のMR値を測定した結果を(表 1 4)に示す。

## 【 0 2 1 5 】

尚、サンプル 1 ～ 8 で、CoFeと記載しているものは、Co<sub>76</sub>Fe<sub>24</sub>組成である。

## 【 0 2 1 6 】

【表 1 4】

サンプル	MR (%) 300℃	MR (%) 350℃	MR (%) 400℃
1	48	22	9
2	49	48	39
3	50	48	43
4	50	49	46
5	45	18	6
6	44	28	8
7	47	35	30
8	43	38	35

## 【 0 2 1 7 】

(表 1 4) より、膜下部を固定磁性層としたサンプル 1 ～ 4 においては、サンプル 1 に比べ、NiFeあるいはNiFeCr下地を用いたサンプル 2 またはサンプル 3 の耐熱性が優れている。またサンプル 3 の下地電極を多層化したサンプル 4 ではさらに耐熱性の向上が確認できる。一方、膜上部を固定磁性層としたサンプル 5 ～ 8 においては、PtMn下部のCoFe組成がCoリッチになるにつれ、あるいはNiFeとなることで、耐熱性の向上が見られる。

## 【 0 2 1 8 】

尚、X線回折からは Co<sub>70</sub>Fe<sub>50</sub>～Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>となるに従い、bccからhcpあるいはfcc構造へと変化していることが分かった。尚、本実施例の高耐熱性が特に他の実施例より優れているのは、構造の最適化ばかりでなく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の最適作製にも依存している。

## 【 0 2 1 9 】

またPtMnをPtPdMnに置き換えた場合も、同様に優れた高耐熱性を確認している

【 0 2 2 0 】

またこのときの好ましい組成は反強磁性体層が、 $Mn_{100-X} Me_X$  (Me は Pd、Pt から選ばれた少なくとも 1 種) で表され  $40 \leq X \leq 55$  (原子量%) の範囲であった。

【 0 2 2 1 】

(実施例 17)

マグネトロンスパッタにより Si 熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 2 2 2 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(5)/Ta(3)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(5)/Ta(3)/NiFe(9)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 4

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(9)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 5

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(4)/Ta(3)/NiFe(9)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 6

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(4)/Ru(0.9)/NiFe(9)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位は nm)

なおサンプル 5 とサンプル 6 の自由磁性層を構成する CoFe(4) および NiFe(9) は

、膜厚×飽和磁化がほぼ等しい値とした。またサンプル 1、3、5 のそれぞれの自由磁性層は非磁性体層である T a (3) により主に静磁結合し、サンプル 2、4、6 は Ru(0.9) によりおもに反強磁性結合を行っていると考えられるサンプルである。

#### 【 0 2 2 3 】

それぞれの多層膜を 5Koe 磁場中、280℃ で熱処理し、EB とフォトリソグラフィを用いて素子面積が  $0.1 \times 0.3$  及び  $0.3 \times 0.3$  及び  $1 \times 3 \mu\text{m}^2$  になるようにメサ型に微細加工した。ここで、素子の長手方向と熱処理方向は平行となるように加工している。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 及び図 7 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。

#### 【 0 2 2 4 】

まず、素子形状が  $1 \times 3 \mu\text{m}^2$  の素子について調べた。それぞれのサンプルの  $\pm 2000 \text{ Oe}$  印可時の MR 値はサンプル 2 が 5% 程度であったのに対し、その他は何れも 30% 程度であった。次に、これらの素子の長手方向に、磁気抵抗が最大となるように、2000e の外部磁場を印可し、自由磁性層に磁化方向のメモリを行った。サンプル 1 及びサンプル 3 ～ 6 の素子のメモリ安定性を調べるために、250℃、1 時間の熱安定性試験及び、約 50e の回転磁界中での外乱磁場安定性試験を行った。この結果サンプル 3 ～ 6 では、それぞれの試験後も抵抗値に変化が見られなかった。一方サンプル 1 においては、素子抵抗の減少がみられた。これらのことから、サンプル 3 ～ 6 の構成では、自由磁性層に磁化方向を安定にメモリできることがわかる。

#### 【 0 2 2 5 】

同様の条件の実験を、 $0.1 \times 0.3 \mu\text{m}^2$  に行ったところ、サンプル 3 及び 4 では、反転磁界の増大のため 2000e での磁化反転が分行えなかった。一方、サンプル 5 およびサンプル 6 は、 $1 \times 3 \mu\text{m}^2$  と同様メモリの安定性が確認できた。

#### 【 0 2 2 6 】

また同様の条件の実験を、 $0.3 \times 0.3 \mu\text{m}^2$  に行ったところ、サンプル 3 ～ 6 の何れにおいても磁化反転が行えたものの、メモリの安定性が確認できたサンプルはサンプル 5 及び 6 のみであった。

## 【 0 2 2 7 】

以上のことから、自由磁性層が、膜厚×飽和磁化が異なる磁性体層と非磁性体の多層膜であること、あるいは、膜厚×飽和磁化が等しい場合、保持力が異なることでメモリ効果を持たせることができ、特に、膜厚×飽和磁化が等しい素子においては、メモリ効果の素子のサイズ及び形状に対する依存性が小さいことがわかる。

## 【 0 2 2 8 】

(実施例 1 8)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

## 【 0 2 2 9 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ru(0.7)/NiFe(5)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

それぞれの多層膜を5Koe磁場中、240℃で熱処理し、フォトリソグラフィを用いて素子面積が $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 及び図 7 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。サンプル 1 およびサンプル 2 のMR曲線、および自由磁性層であるNiFe/Ru/NiFe層の磁化状態を図 1 4 に示す。サンプル 1 とサンプル 2 とともに、膜厚比の厚い磁性層が、外部磁界に対して応答していることが分かる。またサンプル 1、サンプル 2 とともに通常のスピバルブ型TMRと異なり、外部磁界に対して磁気抵抗の極大値が観察でき、特に、自由磁性層の内、中間層に近い磁性体層が薄いサンプル 2 においては顕著な極大値を示していることが分かる。サンプル 1 とサンプル 2 それぞれにおいて、外部磁界を正方向に増やした場合、自由磁性層内の磁化状態は $b' \rightarrow c'$ または  $b \rightarrow c$  への変化を行うが、これらはスピフロップを伴う磁化過程であるために、外部磁界を取り除いたときに可逆であり

、初期の自由磁性層の磁化状態を失わない。また、この過程で特にサンプル 2 においては、MR が大きく変化する。これらを利用すれば、サンプル 2 に類する構成し、外部磁界の変化に対する磁気抵抗値を測定することで、磁化状態を破壊せずに、磁化状態を読みとることが可能であることがわかる。

## 【 0 2 3 0 】

尚、サンプル 2 に類する構成とは、少なくとも 1 層の自由磁性層が中間層側より、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2 の少なくとも 3 層より構成され、前記磁性体層 1 の平均膜厚を  $d_1$ 、平均飽和磁化を  $M_1$ 、前記磁性体層 2 の平均膜厚を  $d_2$ 、平均飽和磁化を  $M_2$  とすると、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$  であり、外部磁場の変化に対し、磁気抵抗値が少なくとも 1 つの極大値または極小値を取りうる磁気抵抗素子を指す。

## 【 0 2 3 1 】

(実施例 19)

マグネトロンスパッタにより Si 熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

## 【 0 2 3 2 】

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(4)/Ru(0.9)/NiFe(4)/Ru(0.9)/NiFe(7)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位は nm)

この多層膜を 5kOe の磁場中、280℃ で熱処理し、EB とフォトリソグラフィを用いて素子面積が  $0.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$  になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 または図 7 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。この素子を、長手方向に 5000e の磁界をかけて、最上層の NiFe(7) を磁化反転させた後、磁界を取り除き、 $\pm 1000\text{e}$  の外部磁場を印可したときの磁性層の磁化状態について図 15 の模式図に示す。図 15 では、固定磁性層のうち、中間層にもっとも近い CoFe 層から上の構成のみ記している。図 15 で、B が磁化安定状態であり、磁性層 3 (メモリ層) の磁化反転磁界以下の外部磁界を印可したとき、A または C のような磁化状態の変化を生じる。尚、この図では動作説明の簡単化のため、スピンプロップ状態は示していない。磁性層 1 と磁性層 2 は反強磁性結合を行っているために、比較的外部磁場が小さければ元の B



の状態にもどる。このとき、磁気抵抗の変化は $B \rightarrow A$ の変化でもっとも大きく増加する。また磁性層3の磁化状態を反転させたときの様子を図16に示す。図16で磁化安定状態はBで、 $B \rightarrow C$ の変化で抵抗の顕著な減少が確認できる。

#### 【0233】

この原理を用いて、本実施例の磁気抵抗素子のメモリ状態の検出を行った。図17に素子構成を示す。

#### 【0234】

先と構成順を逆に成膜した多層膜をCMOSと下部配線を形成した基板上に形成した。この多層膜を5kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィを用いて素子面積が $0.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図17に示すようなMRAM素子を形成した。

#### 【0235】

ワード線とビット線を用いた電流一致書き込みにより磁性層3に磁化状態をメモリした。読み込み時に、素子に直列に接続されたCMOSのスイッチをONし、センス電流を流した。この際に、ワード線に読み込み電流を流すことで、読みとり磁界を発生し、素子間にかかる電圧の変化を読みとった。図では読みとり磁界と中間層の磁化方向が一致しているために、読みとり磁界に対する電圧変化がほとんどみられず、磁化が固定磁性層の磁化方向と平行であることが判別できる状態を示した。

#### 【0236】

以上のように、自由磁性層を多層化することで、非破壊でメモリの磁化状態をすることができるMRAM素子を作製することができることがわかる。

#### 【0237】

##### (実施例20)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

#### 【0238】

##### サンプル1

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 2

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 3

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ta(3)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 4

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ta(3)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 5

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 6

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.9)/CoFe(4)/Ru(0.9)/CoFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)  
(括弧内の膜厚で単位はnm)

この多層膜を5K0eの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィを用いて素子面積が $0.1 \times 0.3 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、2つの中間層を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、サンプル2を除く全ての素子で最適磁界において30%程度の磁気抵抗変化を得た。サンプル2ではNiFe層が比較的薄いために十分なソフト性を得られず磁気抵抗変化は10%程度であった。素子の保持力はサンプル2を除けばサンプル1が最も高く、その他の素子と比較して反磁界の影響が高いものと考えられる。また、サンプル1はMR曲線の非対称性をもっと大きかった。尚、サンプル3～サンプル5において、固定磁性層を形成する磁性体層の積層数が中間層に対して非対称に設けているのは、外部磁界が比較的弱いとき自由磁性層を構成する2つの磁性体層が互いに反平行になっているためである。十分に大きな外部磁界を印可した場合、これらの固定自由磁性層は中間層に対して対称の構成であってもよい。尚、サンプル3の構

成では、外部磁界が適度に強くなるとMR値はほぼ半減し、サンプル4の構成では、外部磁界が適度に強くなるとMR値がほぼ倍増した。

## 【 0 2 3 9 】

以上の実施例では、自由磁性層が2層の中間層に挟まれた構成を持ち、自由磁性層が2層の磁性体層と1層の非磁性体層が交互に積層された構成について示したが、

自由磁性層が、 $2n$ 層 ( $n=1, 2, \dots$ ) の磁性体層と、 $2n-1$ 層の非磁性体層が交互に積層された構成を持つ場合でも同様の効果を得ることができる。

## 【 0 2 4 0 】

## (実施例 2 1)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

## 【 0 2 4 1 】

## サンプル 1

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ta(3)/NiFe(3)/Ta(3)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 2

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 3

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 4

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(6)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 5

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(7)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

## サンプル 6

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

この多層膜を5kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィを用いて素子面積が $0.1 \times 0.3 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、2つの中間層を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、全ての素子で最適磁界において30%程度の磁気抵抗変化を得た。但し、サンプル3では、低磁界でのMRの上昇が小さい、サンプル6では抗磁力が最も大きかった。また、サンプル2では図14の左図、またサンプル4およびサンプル5で図15の右図に類したMR曲線を得た。サンプル3とサンプル4を比較した場合、サンプル3の自由磁性層構成が、NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)、またサンプル4の自由磁性層の構成が、NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(6)/Ru(0.9)/NiFe(3)である。それぞれの磁性体層が完全に反強磁性結合を行っているとすると、構成からサンプル4では自由磁性層で完全な磁氣的閉鎖が行われ、低磁界領域における外部磁界に対する応答が悪いように思われる。しかしながら下地をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびRuとして、膜厚を変えたNiFeの実効的な飽和磁化（MRを測定する磁界レベルで到達する飽和磁化）をVSMにより測定したところ、NiFeの膜厚が薄いほど、実効的な飽和磁化が小さいことが分かった。この実効的な飽和磁化をもとに、サンプル3とサンプル4の膜厚×飽和磁化を比較すると、サンプル3においては、1層目と3層目の膜厚×飽和磁化の値の和が2層目の膜厚×飽和磁化とほぼ等しく、一方サンプル4では、1層目と3層目の和より2層目の値が大きいことが分かった。以上のことから、下地と磁性層の膜厚を考慮した実効的な飽和磁化等を考慮した膜構成が重要であることが分かる。

#### 【0242】

以上の実施例では固定磁性層1、中間層1、磁性体層1、非磁性体層1、磁性体層2、非磁性体層2、磁性体層3、中間層2、固定磁性層2が順に形成された構成で、磁性体層nの平均膜厚を $d_n$ 、平均飽和磁化を $M_n$  ( $n=1, 2, 3$ )とすると、 $M_3 \times d_3 + M_1 \times d_1 \neq M_2 \times d_2$ である磁気抵抗素子について述べたが、自由磁性層が、 $2n+1$ 層 ( $n=1, 2, \dots$ )の磁性体層と、 $2n$ 層の非磁

性体層が交互に積層された構成を持つ

場合でも同様の効果がある。

### 【 0 2 4 3 】

#### (実施例 2 2)

マグネトロンスパッタにより6インチサイズのSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

### 【 0 2 4 4 】

#### サンプル 1

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(5)/Ta(3)

#### サンプル 2

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/NiFe(7)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

またここで、Ru下地上のCoFe(5)とNiFe(7)それぞれの飽和磁化×膜厚はほぼ同じである。この多層膜を10K0eの磁場中、280℃で熱処理し、I線ステッパを用いて素子面積が $0.2 \times 0.6 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し垂直電流型磁気抵抗素子とした。これらの素子を6インチのウエハ全体に渡りMRを測定したところ、サンプル1での抗磁力のバラツキは10%程度で、一方サンプル2での抗磁力のバラツキは5%程度であることが分かった。6インチウエハ内のCoFe、NiFeの膜厚分布は何れも3%程度であり、上記のバラツキを単純には説明できない。抗磁力のバラツキの原因の一つとして、実行飽和磁化の膜厚依存性が考えられる。実際、Ru下地上にCoFeとNiFeそれぞれ膜厚を変えて実効的な飽和磁化を求めたところ、5nmのCoFe薄膜は膜厚が1nm変化したときの実効的な飽和磁化の変動は20%、またNiFeのそれは5%であった。また同様に膜厚に対するCoFe単層、およびNiFe単層の保持力の変動は、CoFeで15%程度、NiFeで2%程度であった。以上のことから、大面積化したときの抗磁力のバラツキを押さえるために、多層構造を持つ自由磁性層に飽和磁化の異なる磁性体層、あるいは保持力が異なる磁性体層を用いることが有効で

あると言える。

【 0 2 4 5 】

(実施例 2 3)

マグネトロンスパッタにより6インチサイズのSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 2 4 6 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.9)/CoFe(3.5)/Ru(0.9)/CoFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

これらの多層膜を10kOeの磁場中、280℃で熱処理し、リソグラフィを用いて素子面積が $2 \times .6 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し垂直電流型磁気抵抗素子とした。熱処理方向に対し、外部磁場印可方向が一定となるようにし、それぞれの素子のMRを測定した。サンプル 1 及びサンプル 3 は同じ何れも印可磁場の正負とMRの最大値と最小値をとる方向が一致し、サンプル 2 ではこれらとは反対の磁場特性を示した。サンプル 1 及びサンプル 2、またはサンプル 2 とサンプル 3 を組み合わせ図 1 0 に示すように、2 素子の作動出力を測定したところ、サンプル 1 とサンプル 3 の組み合わせでは、低磁界領域で、出力電圧が非対称となった。これは、サンプル 1 では固定磁性層が積層フェリ構造をしていないためであることで、非対称成分が生じたためであると思われる。従ってヘッド、やMRAM等で望まれる対称性がよい作動出力を得るためには、固定磁性層が中間層側より、 $2n$  層の磁性体層と  $2n-1$  層の非磁性体層が交互に積層された磁気抵抗素子と、固定磁性層が中間層側より、

2 n + 1 層の磁性体層と 2 n の非磁性体層が交互に積層された磁気抵抗素子を組み合わせることが重要であると言える。

【 0 2 4 7 】

(実施例 2 4)

マグネトロンスパッタにより CMOS 基板上に以下の試料を作製した。

【 0 2 4 8 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(5)/Ta(3)/CoFe(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(5)/Ta(3)/CoFe

(3)

(括弧内の膜厚で単位は nm)

これらの多層膜を 10K0e の磁場中、260℃ で熱処理し、リソグラフィを用いて素子面積が  $2 \times .6 \mu m^2$  になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。これらの MR を測程後、続いて 5% の水素雰囲気中で無磁界条件の下 400℃、30 m i n の熱処理の後 MR を測定することを繰り返した。

【 0 2 4 9 】

サンプル 1 では素子加工直後の MR は 30% で 400℃ の熱処理 1 回目で 12% まで減少し、400℃ の熱処理 2 回目では 10% 程度まで低下した。一方、サンプル 2 では素子加工直後の MR は 30% で 400℃ の熱処理 1 回目で 20% まで減少し、400℃ の熱処理 2 回目では 19% 程度まで低下した。固定磁性層の一軸異方性形成熱処理の後、さらに高温で無磁界中の熱処理であるにも関わらず、何れのサンプルも優れた耐熱処理性を示した。また特に反強磁性体の下地層に NiFeCr を用いたサンプル 2 では、MR の劣化が少なかった。さらに様々なサンプルで調べたところ、還元雰囲気且つ無磁界中熱処理での耐熱性は 450℃ 程度であることが分かった。

また、素子の配線抵抗を調べたところ、通常の磁場中熱処理の後に、還元雰囲気での再熱処理をほどこすことで、配線抵抗が著しく低下することが分かった。

【 0 2 5 0 】

(実施例 2 5)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に基板側から以下の試料を作製した。

【 0 2 5 1 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-  
0/Al(0.3)-0/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-  
0/Al(0.35)-0/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-  
0/Al(0.3)-0./NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(6)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al(0.4)-0/Al(0.3)-0  
./CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 4

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-  
0/Al(0.3)-0./NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Cu(5)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al(0.  
4)-0/Al(0.3)-0./CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 5

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-  
0/Al(0.3)-0./NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Cu(5)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al(0.  
4)-0/Al(0.3)-0./CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここでCoFeは、Co75Fe25を、NiFeは、Ni60Fe40を用いた。またNiFeCrは、Ni49Fe12Cr39、PtMnはPt50Mn50を用いた。

【 0 2 5 2 】

またAl(0.4)-0/Al(0.3)-0とは1層あたり、Alを0.3nm成膜後、100Torr、1minの酸素雰囲気中で酸化させたのち、さらにAlを0.2nm成膜後、100Torr、1minの酸素雰囲気中で酸化させ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としたトンネル絶縁層を意味している。尚、Al(0.4)



-0/Al(0.35)-0も同様にそれぞれAlを成膜後100mTorrで酸化した。尚、これらの酸化条件は、酸化時間が1min程度である場合、10mTorrの圧力から、600mTorrの圧力まで、大きな差は見られなかった。

### 【 0 2 5 3 】

これらの多層膜を5K0eの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィを用いて素子面積が $0.8 \times 1.2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

### 【 0 2 5 4 】

これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、全ての素子で最適磁界において素子バイアスを1mV程度で測定するとサンプル1が40%、サンプル2が43%、サンプル3、サンプル4及びサンプル5がそれぞれ39%、40%、42%程度のMRを示した。また素子バイアスを500mV程度で測定すると、サンプル1が23%、サンプル2が20%で、バイアス依存によりほぼ半減している。一方、サンプル3、4及び5は35%、36%、35%であった。それぞれのRAはサンプル1が $30 \Omega \mu\text{m}^2$ 、サンプル2が $70 \Omega \mu\text{m}^2$ 、サンプル3、4、5が $60 \Omega \mu\text{m}^2$ であった。サンプル3、4及び5のRAは、サンプル1に比べ倍の値を示し、さらに、500mVの高バイアスにおけるMRに著しい改善がみられる。これは、サンプル3、4及び5が2つのトンネル絶縁層が直列に接続されているためと考えられる。さらにサンプル3、4及びサンプル5の外部磁界に対する非対称性を調べたところ、サンプル5、サンプル4、サンプル3の順に対称性が高かった。これは外部磁界に対して応答する、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>近傍の磁性体層が、サンプル3では互いに隣接し、且つ平行を保ったまま磁化回転を行うのに対し、サンプル4で非磁性導電層により、外部磁界に対して応答する磁性体層間の距離が開くこと、またサンプル5では非磁性体導電層を介して隣り合う磁化が互いに反平行を保ったまま磁化回転を行うことができるために、静磁エネルギーが減少したためであると思われる。また、またサンプル4またはサンプル5の構成で、図17に示すような2電流一致方式による書き込み実験を行ったところ、同一書き込み電流で、高いMRを得たのはCuの厚みが2.6nm以上50nm以下であった。またCu以外、Al、TiN、TiWN、CuAl、CuAlTi、Ag、Au、Pt等の通常導電性電極材料として用いられる非磁性体であれば同様の結果

を得ることができる。

【 0 2 5 5 】

(実施例 2 6)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 2 5 6 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(5)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(10)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(5)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(6)/Ru(0.9)/NiFe(3)/CoFe(1)/Cu(5)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 4

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(5)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Cu(5)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/CoFe(1)/Cu(5)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 5

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(5)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Cu(5)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/CoFe(1)/Cu(5)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここでCoFeは、Co90Fe10を、NiFeは、Ni60Fe40を用いた。またNiFeCrは、Ni49Fe12Cr39、PtMnはPt50Mn50を用いた。

【 0 2 5 7 】

これらの多層膜を5K0eの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィを用いて素子面積が $0.5 \times 0.5 \mu m^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶

縁膜を形成後、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

# 【 0 2 5 8 】

これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、全ての素子で最適磁界において素子バイアスを1mV程度で測定するとサンプル1が28%、サンプル2が15%、サンプル3、サンプル4及びサンプル5がそれぞれ49%、47%、42%程度のMRを示した。サンプル3、4及びサンプル5の外部磁界に対する非対称性を調べたところ、サンプル5、サンプル4、サンプル3の順に対称性が高いことがわかった。

# 【 0 2 5 9 】

(実施例27)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

# 【 0 2 6 0 】

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

ここでCoFeは、Co<sub>76</sub>Fe<sub>24</sub>を、NiFeは、Ni<sub>60</sub>Fe<sub>40</sub>を用いた。またNiFeCrは、Ni<sub>49</sub>Fe<sub>12</sub>Cr<sub>39</sub>、PtMnはPt<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>を用いた。

# 【 0 2 6 1 】

これらの多層膜を5K0eの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィを用いて素子面積が $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

# 【 0 2 6 2 】

これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、全ての素子で最適磁界において素子バイアスを1mV程度で測定するとサンプル1が41%であり、500mVでの測定は40%、1Vでの測定は37%と著しくバイアス依存性が改善されていることがわかった。

# 【 0 2 6 3 】

(実施例28)

## サンプル 1

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni  
Fe (2)/Ta(3)

## サンプル 2

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)  
)

## サンプル 3

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni  
Fe (2)NiFeCr(4)/Ta(3)

## サンプル 4

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/NiFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtM  
n( 15)/Ta(3)

ここでCoFeは、Co<sub>76</sub>Fe<sub>24</sub>を、NiFeは、Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>を用いた。またNiFeCrは、(Ni  
81Fe<sub>19</sub>)<sub>100-X</sub>Cr<sub>X</sub> PtMnはPt<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>を用いた。

【 0 2 6 4 】

これらの多層膜を5K0eの磁場中、280℃で熱処理し、EB及びフォトリソグラフ  
ィを用いて素子面積が $0.3 \times 0.9 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間  
絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

【 0 2 6 5 】

これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、サンプル 1 および  
サンプル 2 ではスピバルブ型のMRが観測されず、これは、薄膜化によるNiFe  
層の磁気とおもわれる。一方、サンプル 2 およびサンプル 3 においては30%程度  
のMRが得られた。次に、(Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>)<sub>100-X</sub>Cr<sub>X</sub>でXを変化させて調べたところ、  
スピバルブ型のMRが得られたのはXが50以下の時であった。但しXが10以  
下では抗磁力の増大が著しく、これはNiFeCrの磁化が大きくなり反磁界が増大し  
たためである。この境界でのNiFeCrの飽和磁化は約0.2Tであった。また  
Xが25で飽和磁化はほぼゼロとなった。同様効果はCrの他、Mo、Wでもみ  
られた。また本実施例では自由磁性層が単層で、組成がNi<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>の場合を示した  
が、Ni<sub>60</sub>Fe<sub>40</sub>では、(Ni<sub>60</sub>Fe<sub>40</sub>)<sub>100-X</sub>(Cr, Mo, W)<sub>X</sub>、またCo<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>では(Co<sub>75</sub>

$\text{Fe}_{25}\text{)}_{100-X} (\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W})_X$  から選ばれる組成をもつバッファ層でそれぞれの自由磁性層の薄膜化時 (4 ~ 1 nm 程度) のMR特性の向上がみられた。

## 【 0 2 6 6 】

(実施例 2 9)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に基板側から以下の試料を作製した。

## 【 0 2 6 7 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(1.25)/Ru(0.8)/CoFe(2.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(1.5)/Ru(0.8)/CoFe(2.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(2)/Ru(0.8)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 4

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(2)/Ru(0.8)/CoFe(4)/Ru(0.8)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 5

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.8)/CoFe(5)/Ru(0.8)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここでCoFeは、Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>を用いた。

## 【 0 2 6 8 】

これらの多層膜を5K0eの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィを用いて素子面積が $0.1 \times 0.2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、さらに保護膜を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

## 【 0 2 6 9 】

作製した素子数は一つが多層膜につき10素子とした。これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、何れの素子の磁化反転磁界（抗磁力）もほぼ同じであった。これの素子をMRが最大になる方向に磁化反転を行い、不活性ガス中で、素子温度を200℃および300℃まで上昇させ、24時間放置し、それぞれの温度でのメモリ安定性を調べた。その結果、200℃ではサンプル1では、2割の素子が初期のメモリを失ったが、その他のサンプルは初期メモリを保った。次に、350℃では、サンプル1では4割、サンプル2では1割の素子がメモリを失ったものの、その他のサンプルは初期メモリを保った。

## 【 0 2 7 0 】

以上のことから、少なくとも自由磁性層を構成する磁性体の厚みの合計が4nm以上必要であることがわかる。また、本実験ではCoFeを磁性体層に用いたが、NiFeを用いた実験では少なくとも7nm以上、さらにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を用いたときは少なくとも10nm以上必要であった。

## 【 0 2 7 1 】

全ての素子で最適磁界において素子バイアスを1mV程度で測定するとサンプル1が40%、サンプル2が43%、サンプル3、サンプル4及びサンプル5がそれぞれ39%、40%、42%程度のMRを示した。また素子バイアスを500mV程度で測定すると、サンプル1が23%、サンプル2が20%で、バイアス依存によりほぼ半減している。一方、サンプル3、4及び5は35%、36%、35%であった。それぞれのRAはサンプル1が $30\Omega\mu\text{m}^2$ 、サンプル2が $70\Omega\mu\text{m}^2$ 、サンプル3、4、5が $60\Omega\mu\text{m}^2$ であった。サンプル3、4及び5のRAは、サンプル1に比べ倍の値を示し、さらに、500mVの高バイアスにおけるMRに著しい改善がみられる。これは、サンプル3、4及び5が2つのトンネル絶縁層が直列に接続されているためと考えられる。さらにサンプル3、4及びサンプル5の外部磁界に対する非対称性を調べたところ、サンプル5、サンプル4、サンプル3の順に対称性が高かった。これは外部磁界に対して応答する、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>近傍の磁性体層が、サンプル3では互いに隣接し、且つ平行を保ったまま磁化回転を行うのに対し、サンプル4で非磁性導電層により、外部磁界に対して応答する磁性体層間の距離が開くこと、またサンプル5で

は非磁性体導電層を介して隣り合う磁化が互いに反平行を保ったまま磁化回転を行うことができるために、静磁エネルギーが減少したためであると思われる。また、またサンプル4またはサンプル5の構成で、図17に示すような2電流一致方式による書き込み実験を行ったところ、同一書き込み電流で、高いMRを得たのはCuの厚みが50nm以下の場合であった。

## 【0272】

以上のことから、少なくとも自由磁性層を構成する磁性体の厚みの合計が4nm以上必要であることがわかる。また、本実験ではCoFeを磁性体層に用いたが、NiFeを用いた実験では少なくとも7nm以上、さらにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を用いたときは少なくとも10nm以上必要であった。

## 【0273】

## 【発明の効果】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子により、従来困難であった抵抗磁力、高MRと高耐熱処理性が実現できる。高MRは、磁気センサーの感度向上、抵抗磁力化はMRAM等の磁気メモリーの書き込み消費電力低減、さらに高耐熱処理性は、MRAMを作製するCMOSや配線の特長バラツキを抑制するポストアニール温度の向上が可能になるという効果がある。この結果、HDD、光ディスク、DDSなどの磁気記録媒体の記録密度向上、ビットエラーレートの向上に効果があり、さらに、MRAMの高密度化と、MRAMの低消費電力化に効果がある。また本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を用いたMRAMは、低消費電力かつ大容量メモリとして携帯機器等への搭載が可能になるという顕著な効果もある。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の断面図

## 【図2】

(実施例1)のサンプル①のMR曲線を示す図

## 【図3】

(実施例1)のサンプル②のMR曲線を示す図

## 【図4】

(実施例 1) のサンプル③のMR曲線を示す図

【図 5】

自由磁性層内の外部磁場に対する磁化の応答を示す図

【図 6】

素子幅と抗磁力の関係を示す図

【図 7】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の断面図

【図 8】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の断面図

【図 9】

本発明のフラックスガイドを用いた磁気センサの断面図

【図 10】

本発明のフラックスガイドを用いた磁気センサの動作原理図

【図 11】

MRの熱処理特性を示す図

【図 12】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を用いたメモリを示す図

【図 13】

本発明のフラックスガイドを用いた磁気センサの断面図

【図 14】

自由磁性層の膜厚構成を変えたMR曲線を示す図

【図 15】

本発明の非破壊読み出し磁気抵抗素子の動作原理図

【図 16】

本発明の非破壊読み出し磁気抵抗素子の動作原理図

【図 17】

本発明の非破壊読み出しメモリの構成を示す図

【図 18】

本発明の非破壊読み出しメモリも構成を示す図

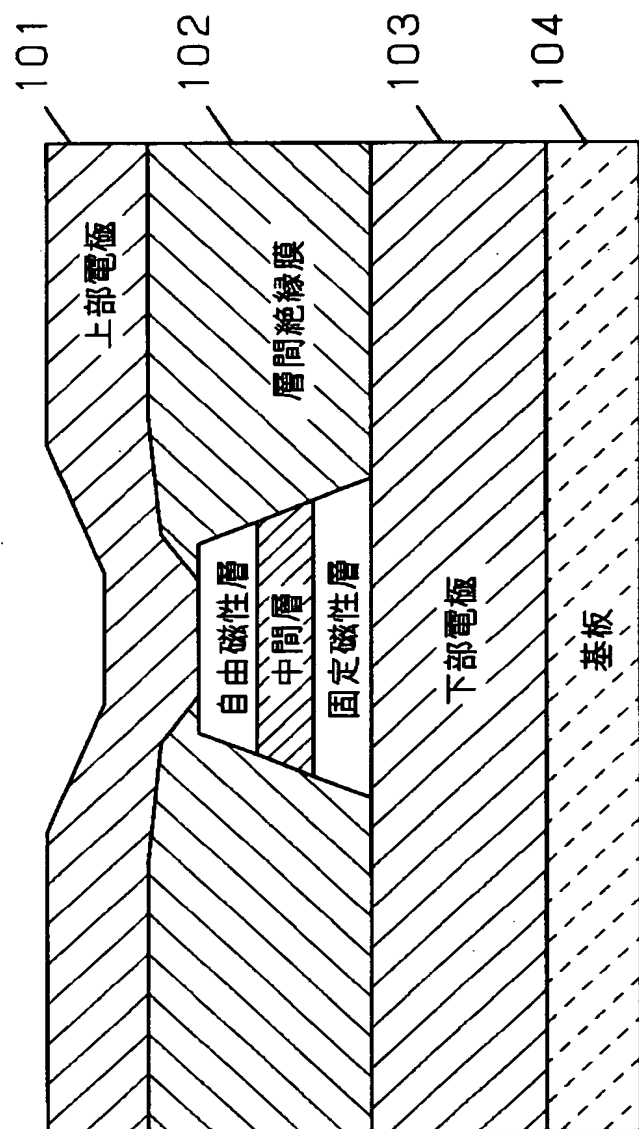


【符号の説明】

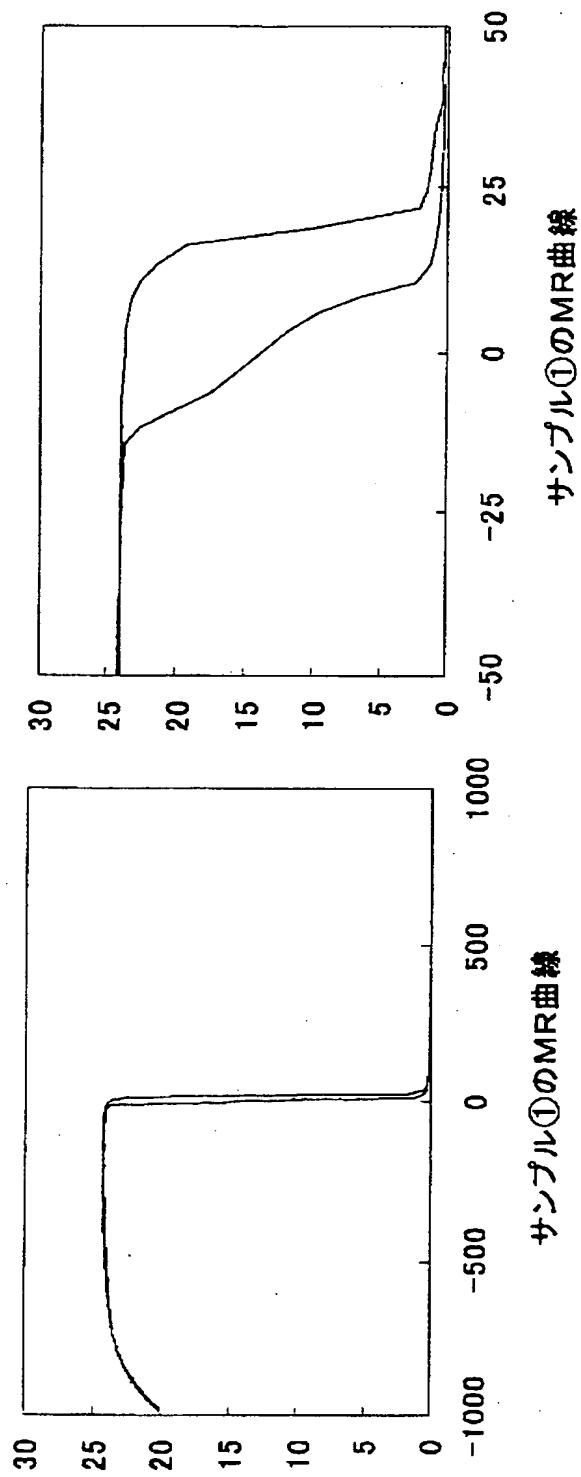
- 1 0 1 上部電極
- 1 0 2 層間絶縁膜
- 1 0 3 下部電極
- 1 0 4 基板

【書類名】 図面

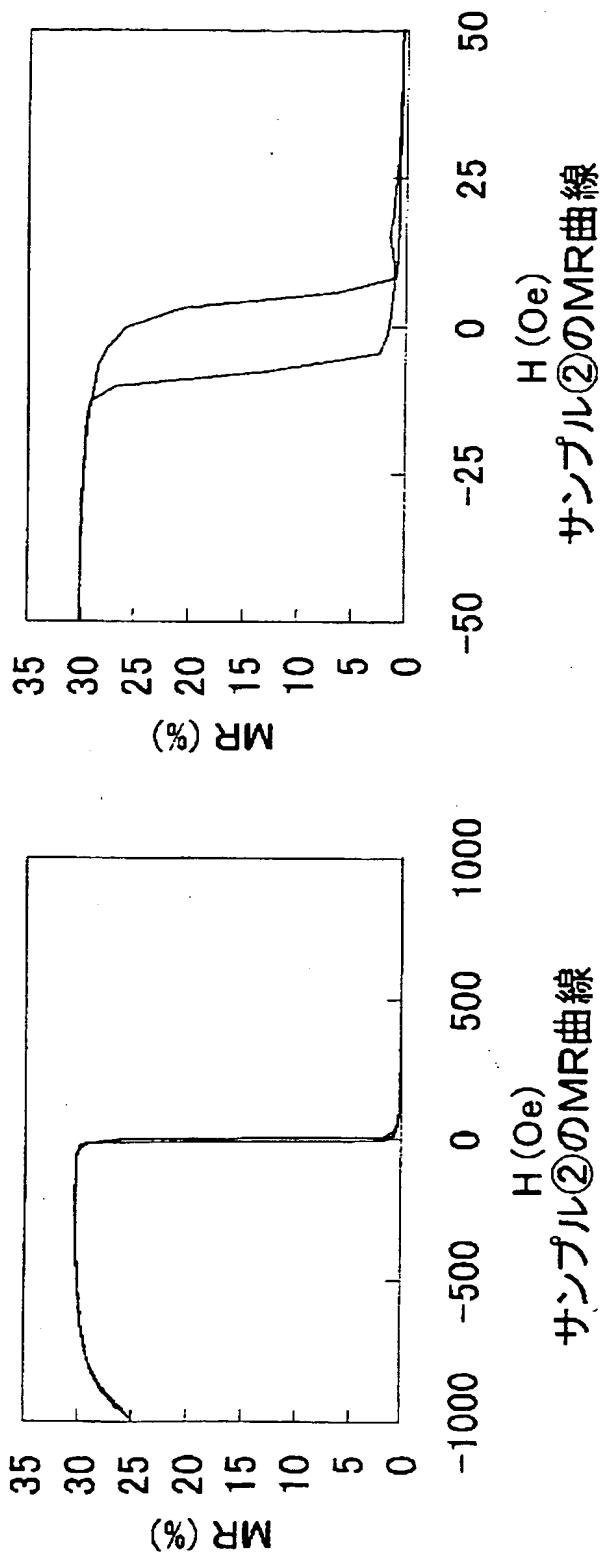
【図 1】



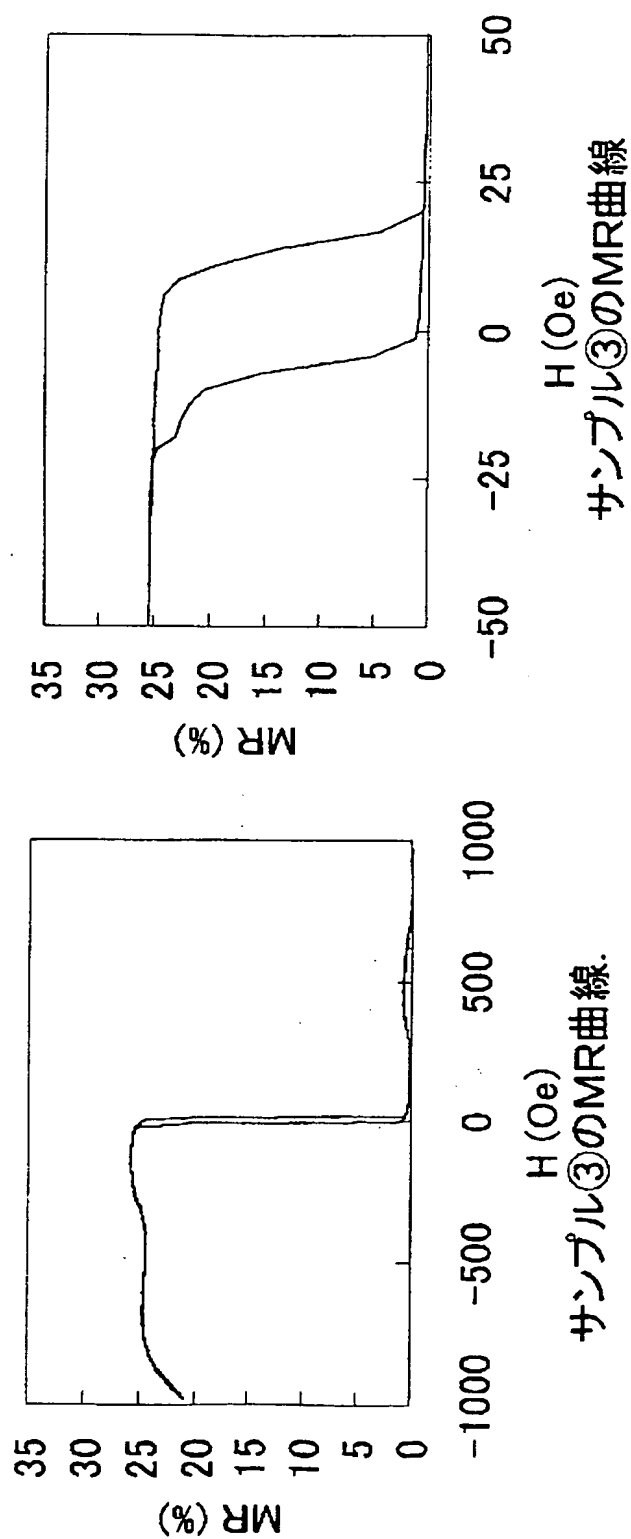
【図2】



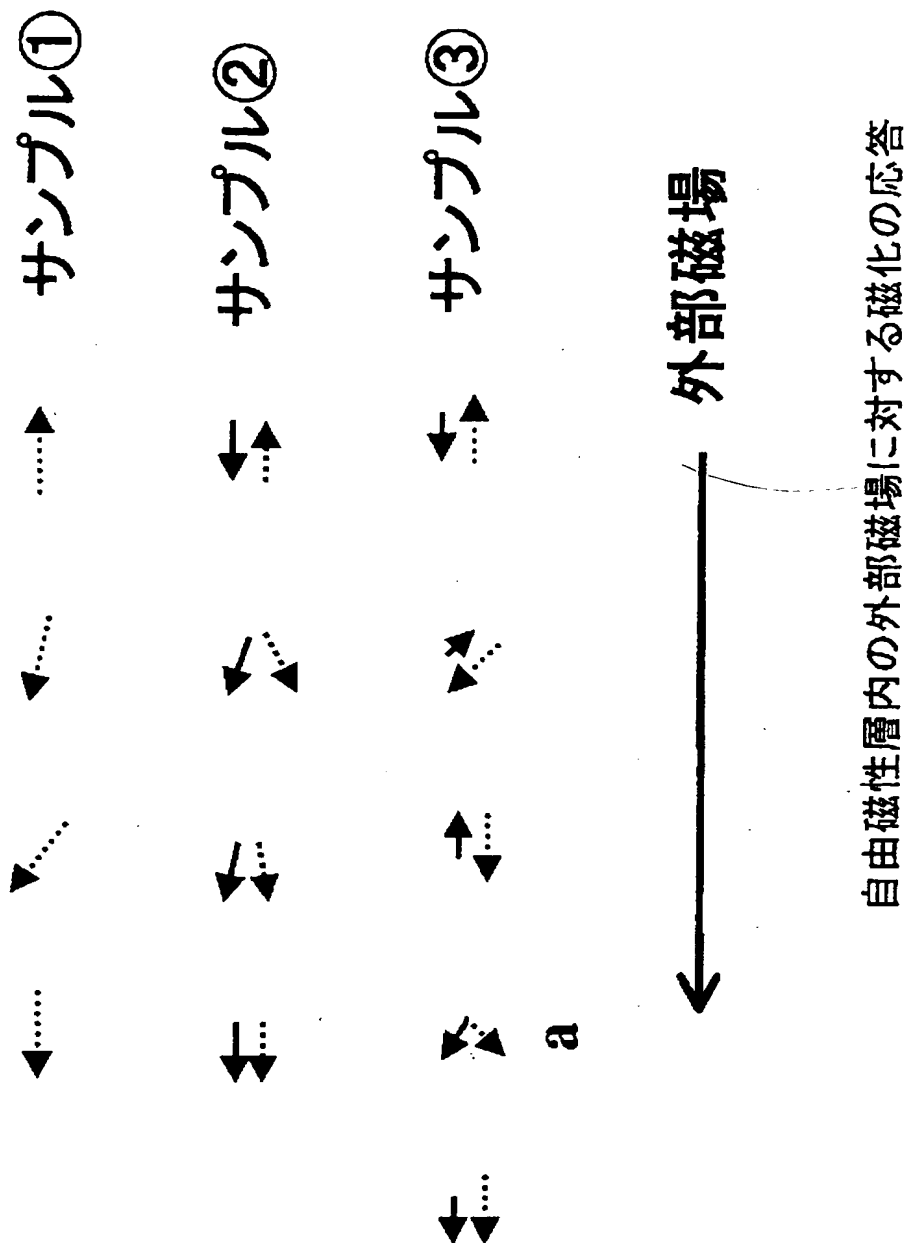
【図 3】



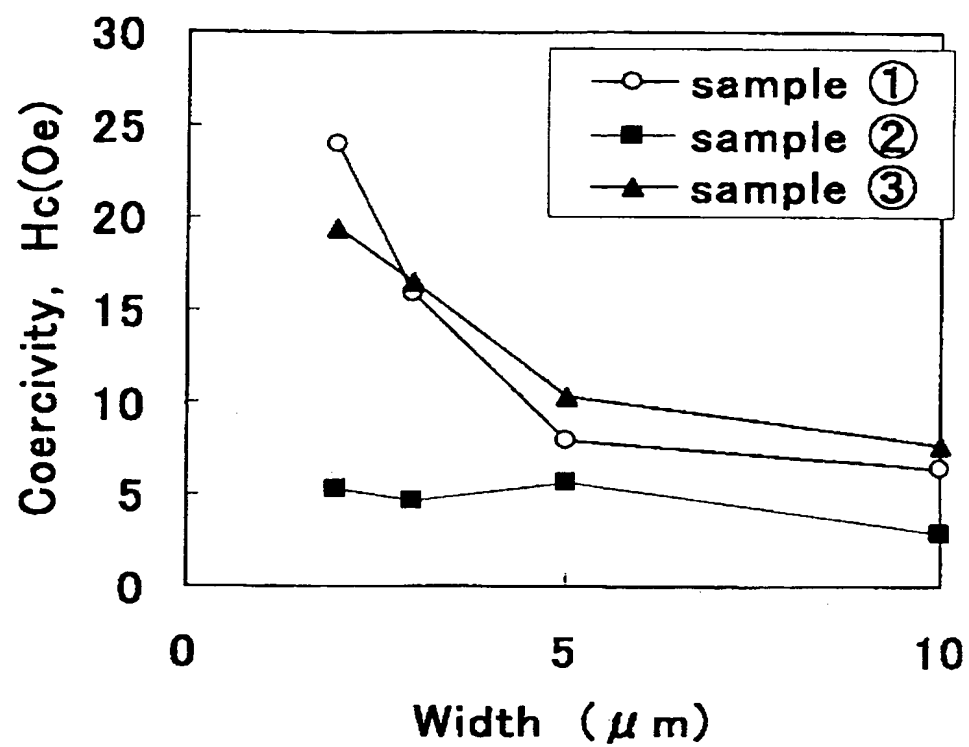
【図4】



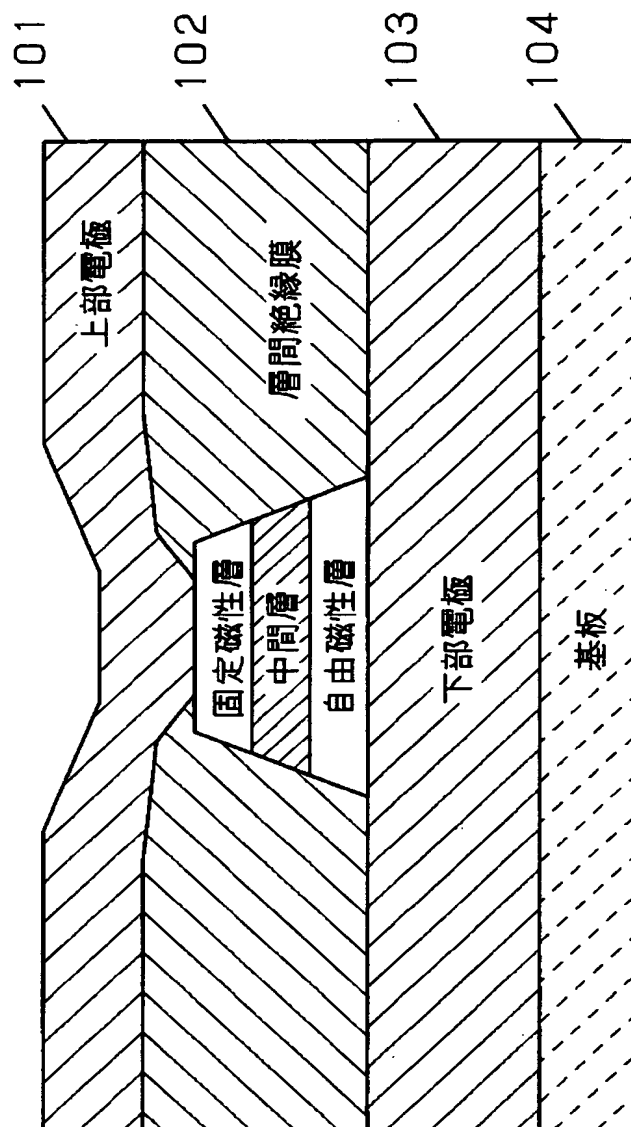
【図 5】



【図6】

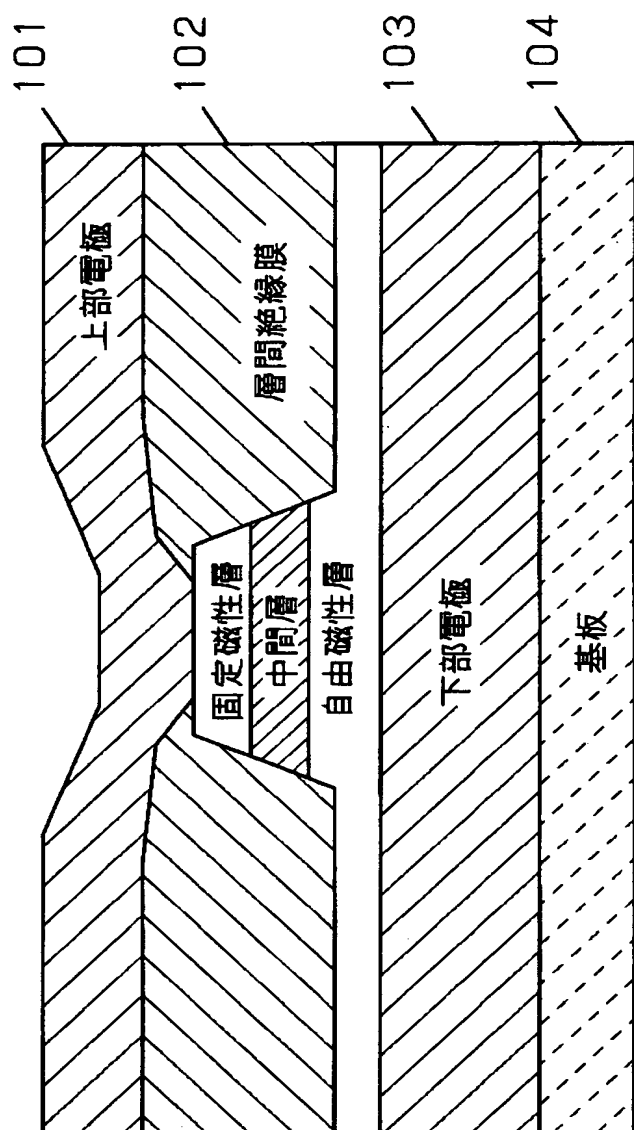


【図 7】

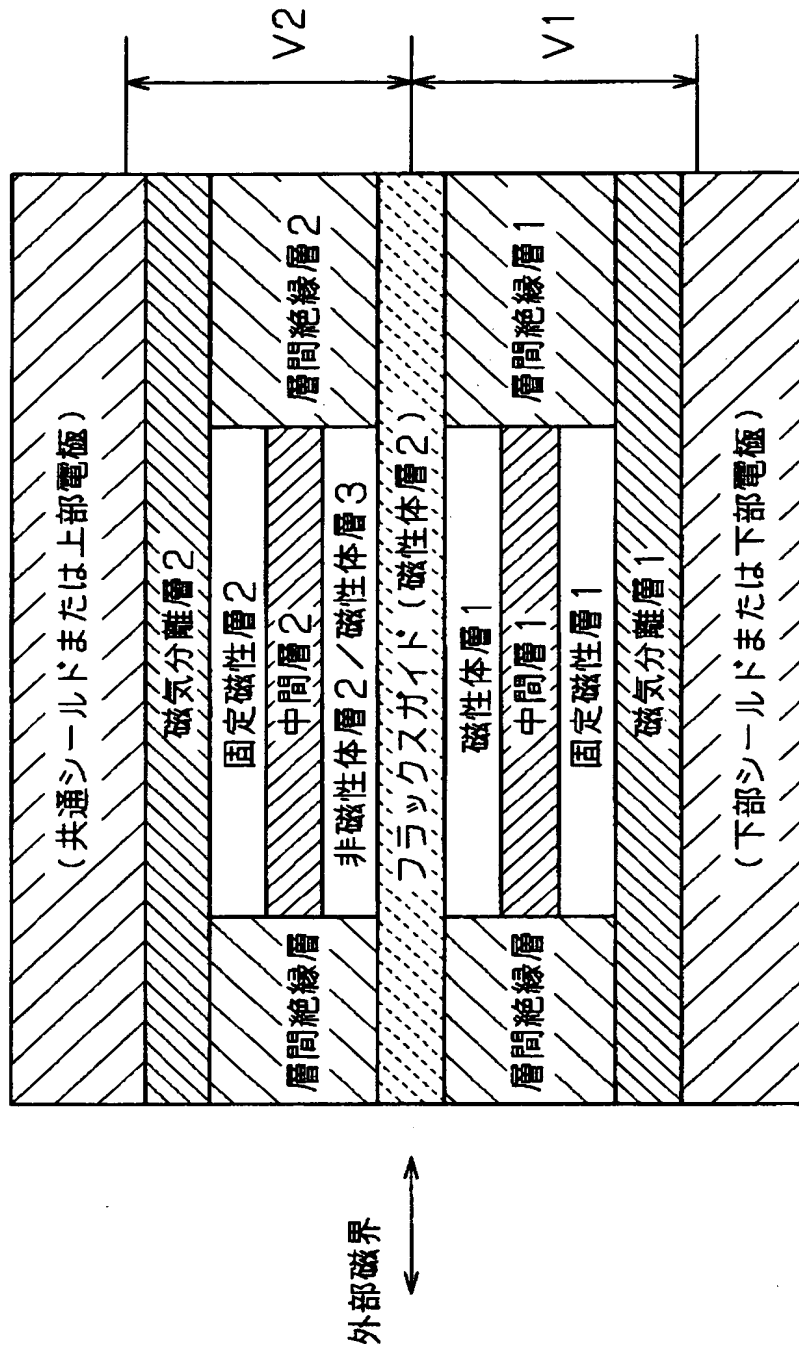




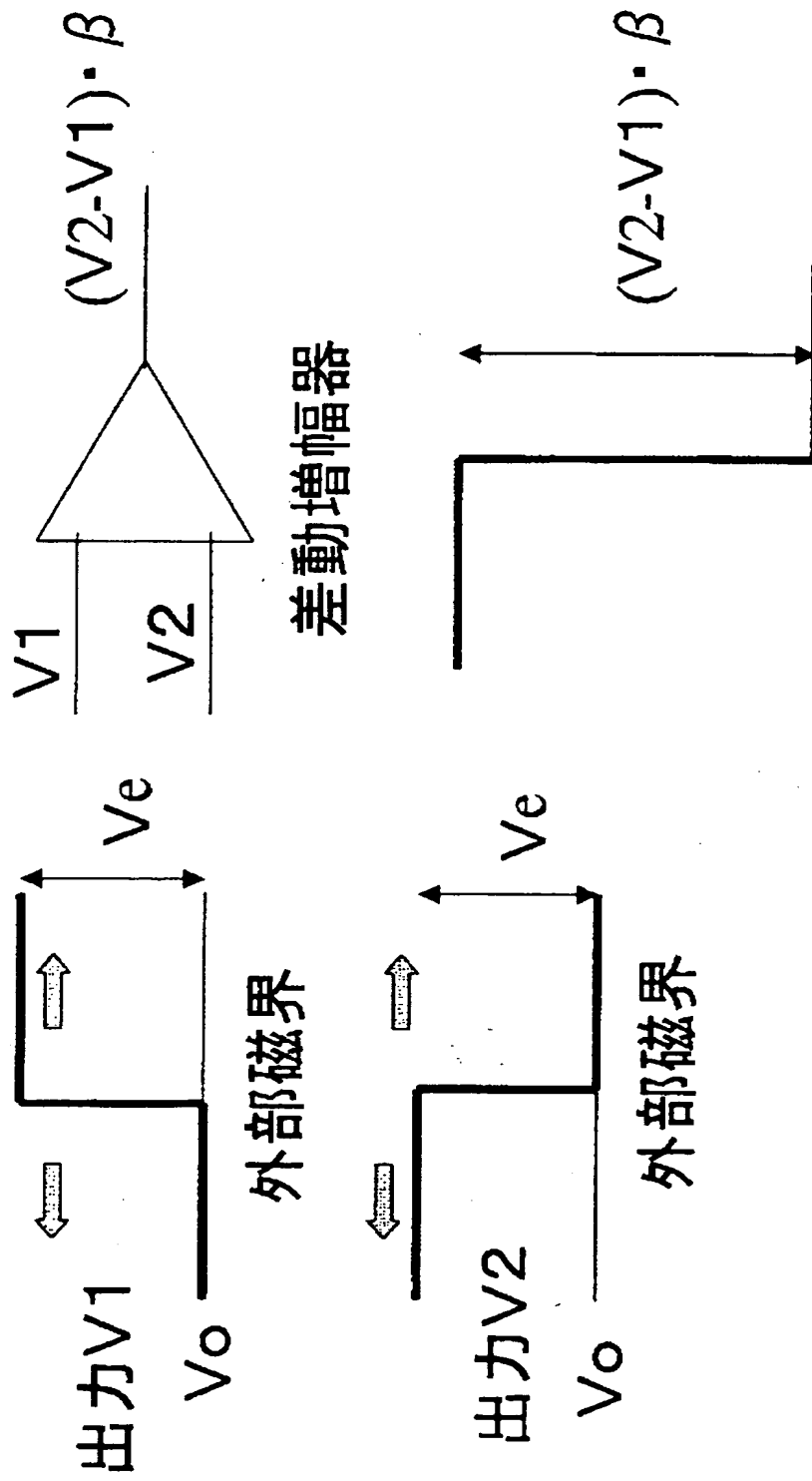
【図 8】



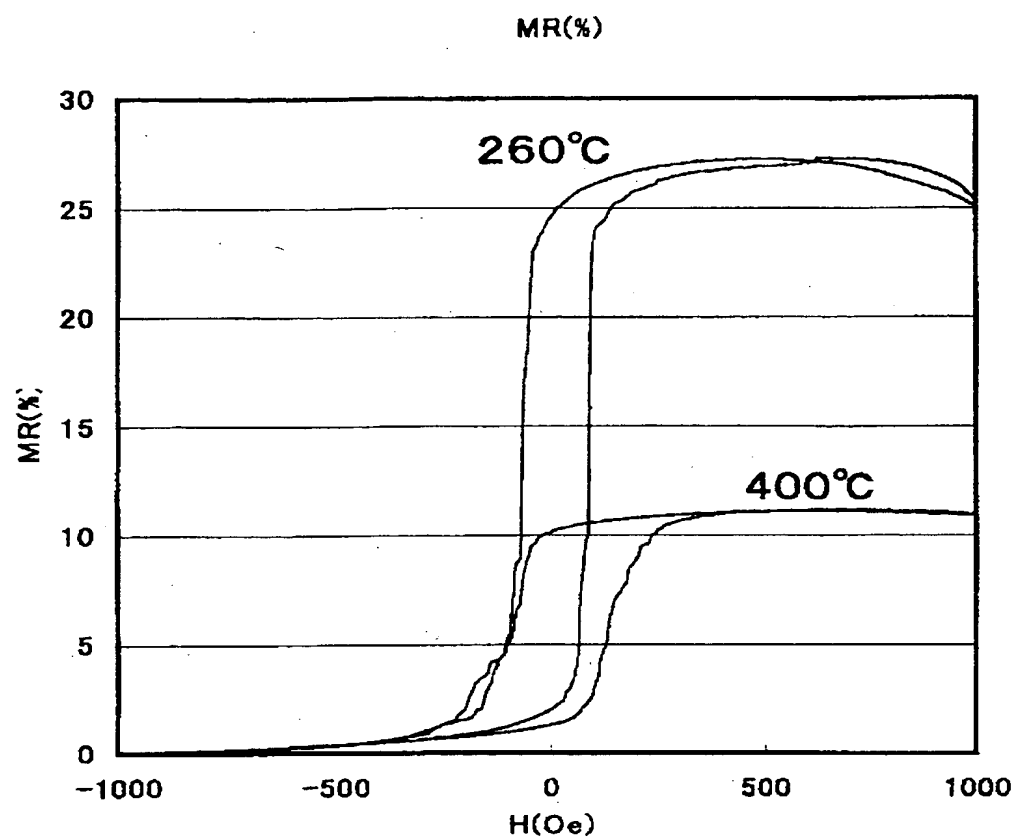
【図 9】



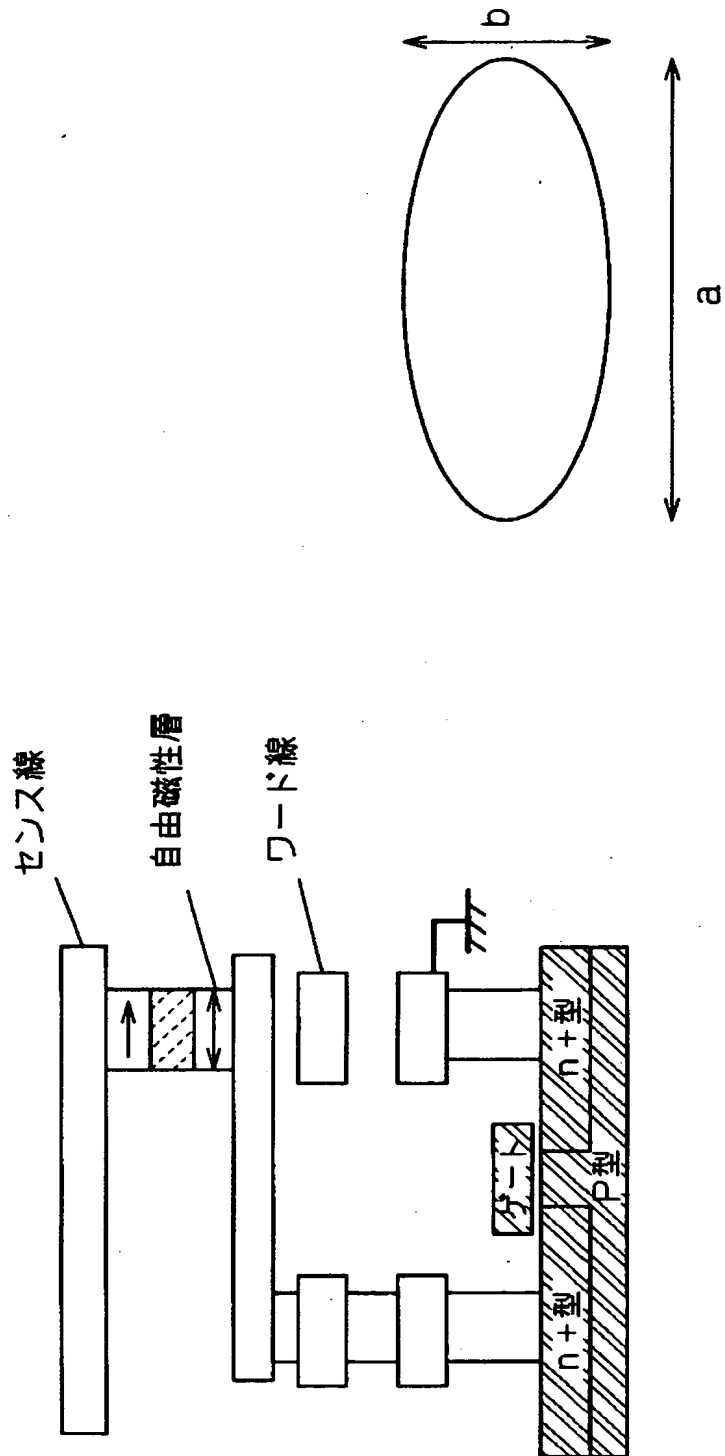
【图 10】



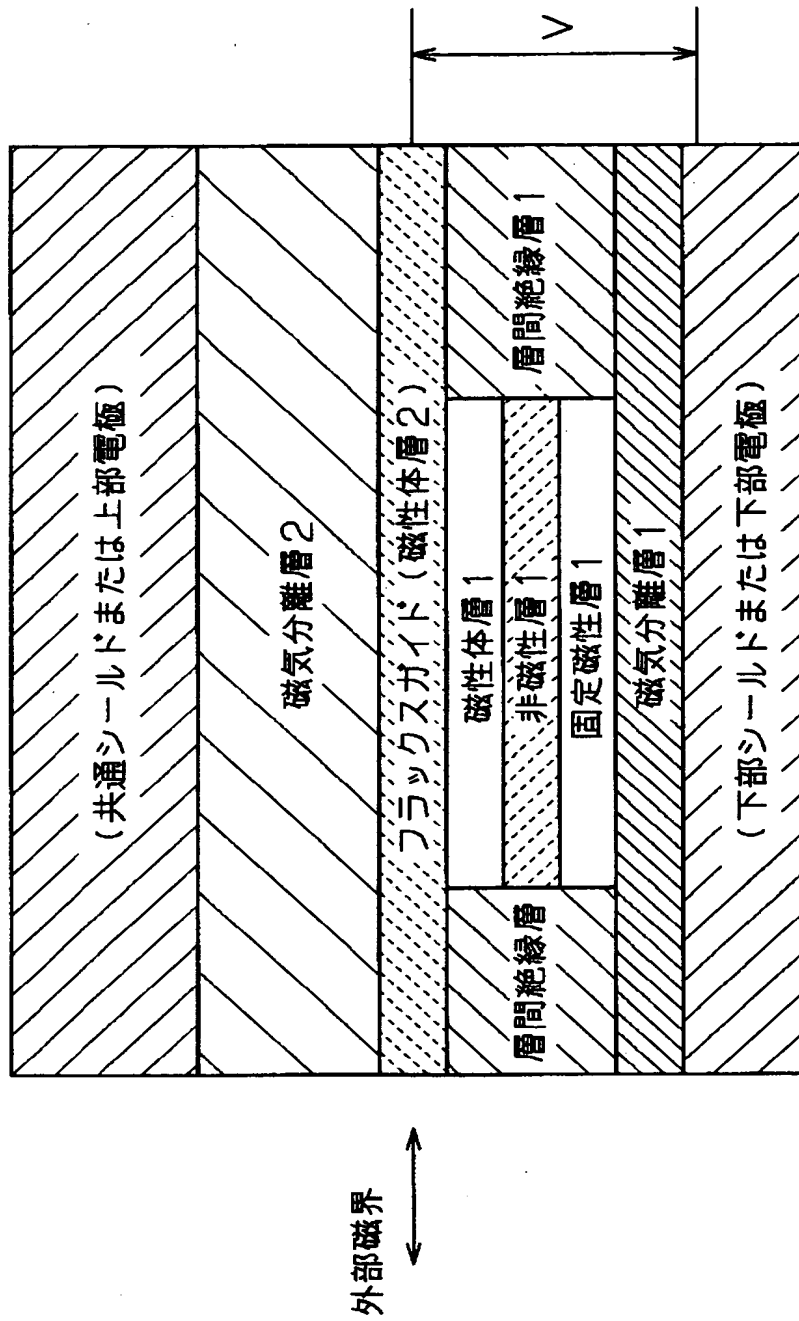
【図 11】



【図 12】



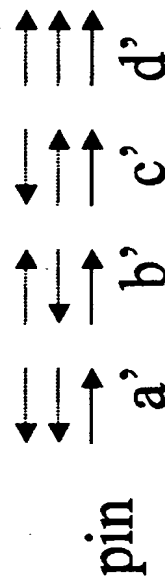
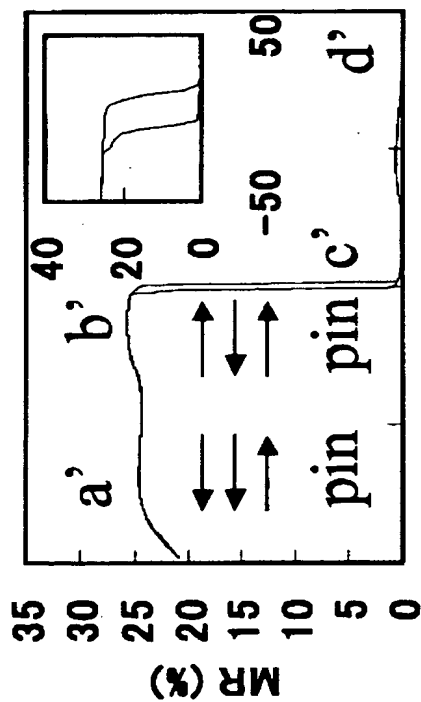
【図 13】



【図 14】

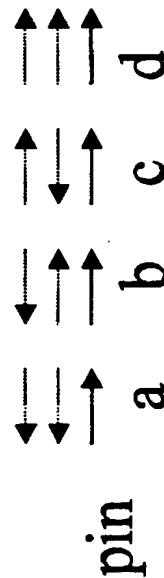
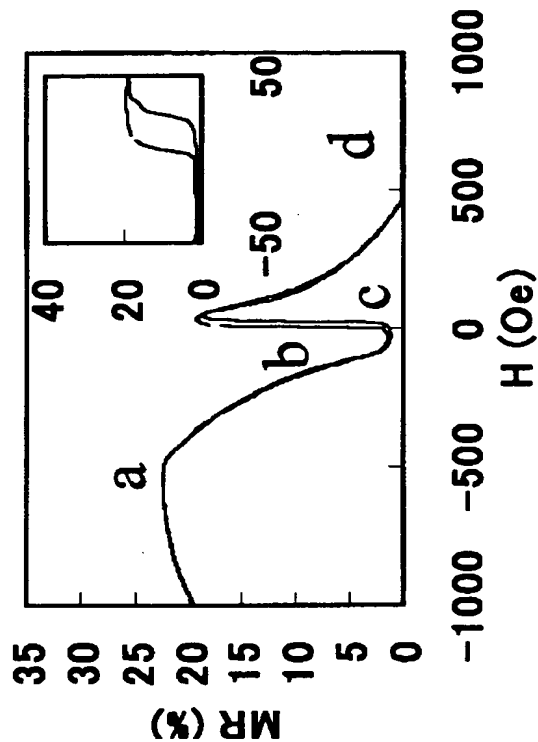
# サンプル1

NiFe5/Ru0.7/NiFe3

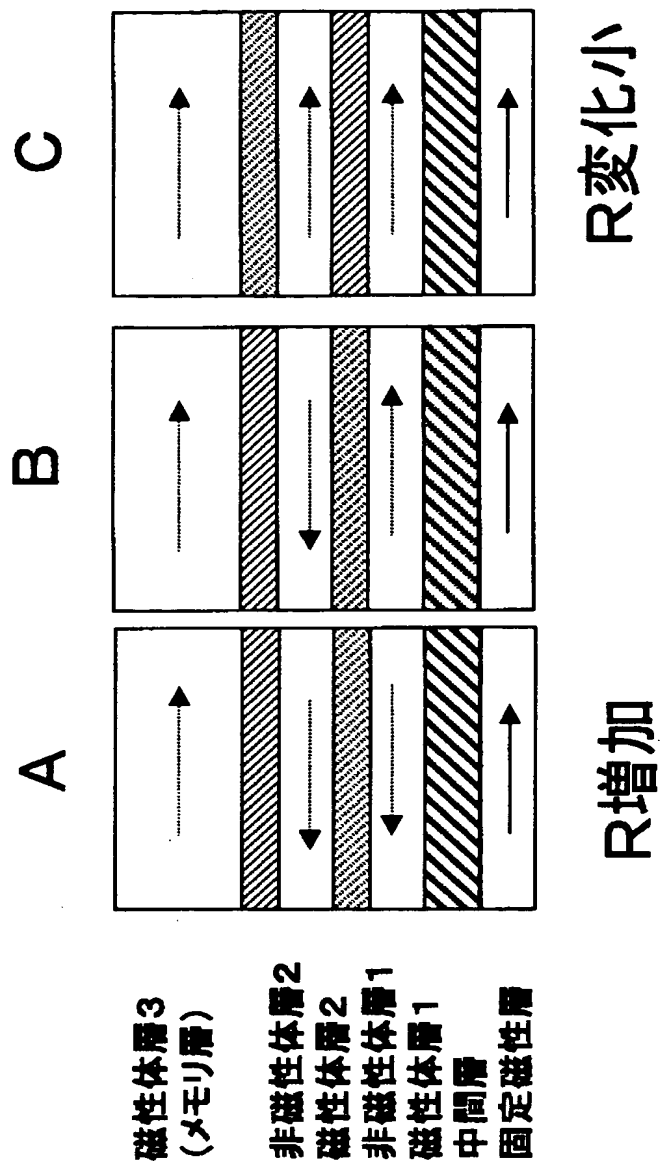


# サンプル2

NiFe3/Ru0.7/NiFe5

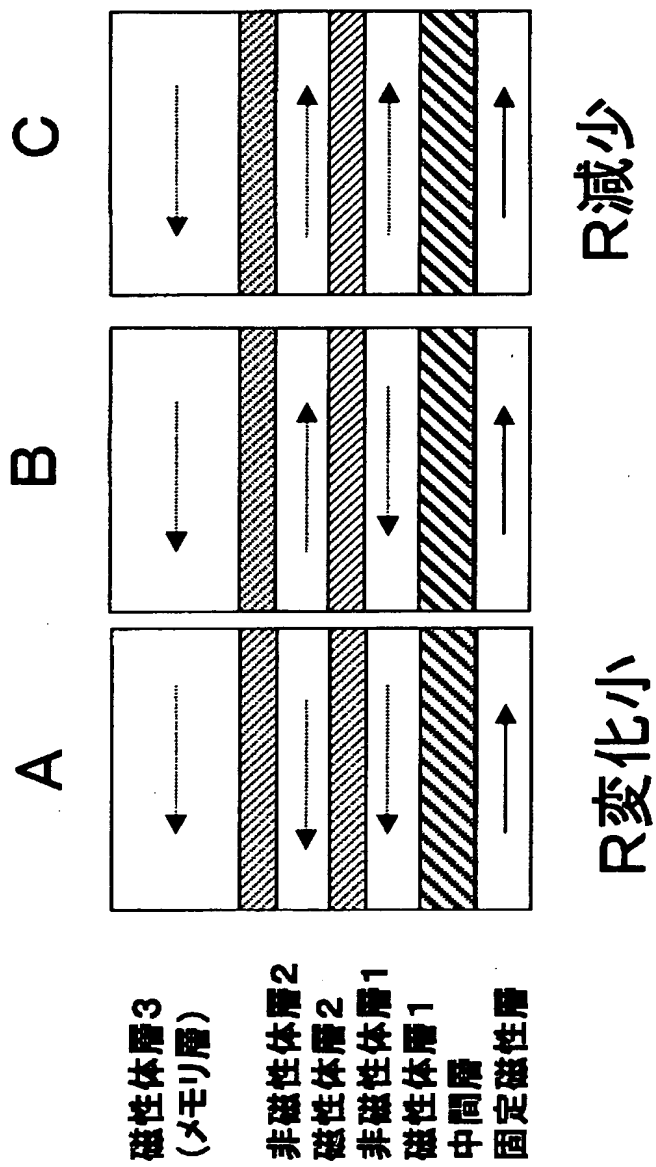


【図 1 5】

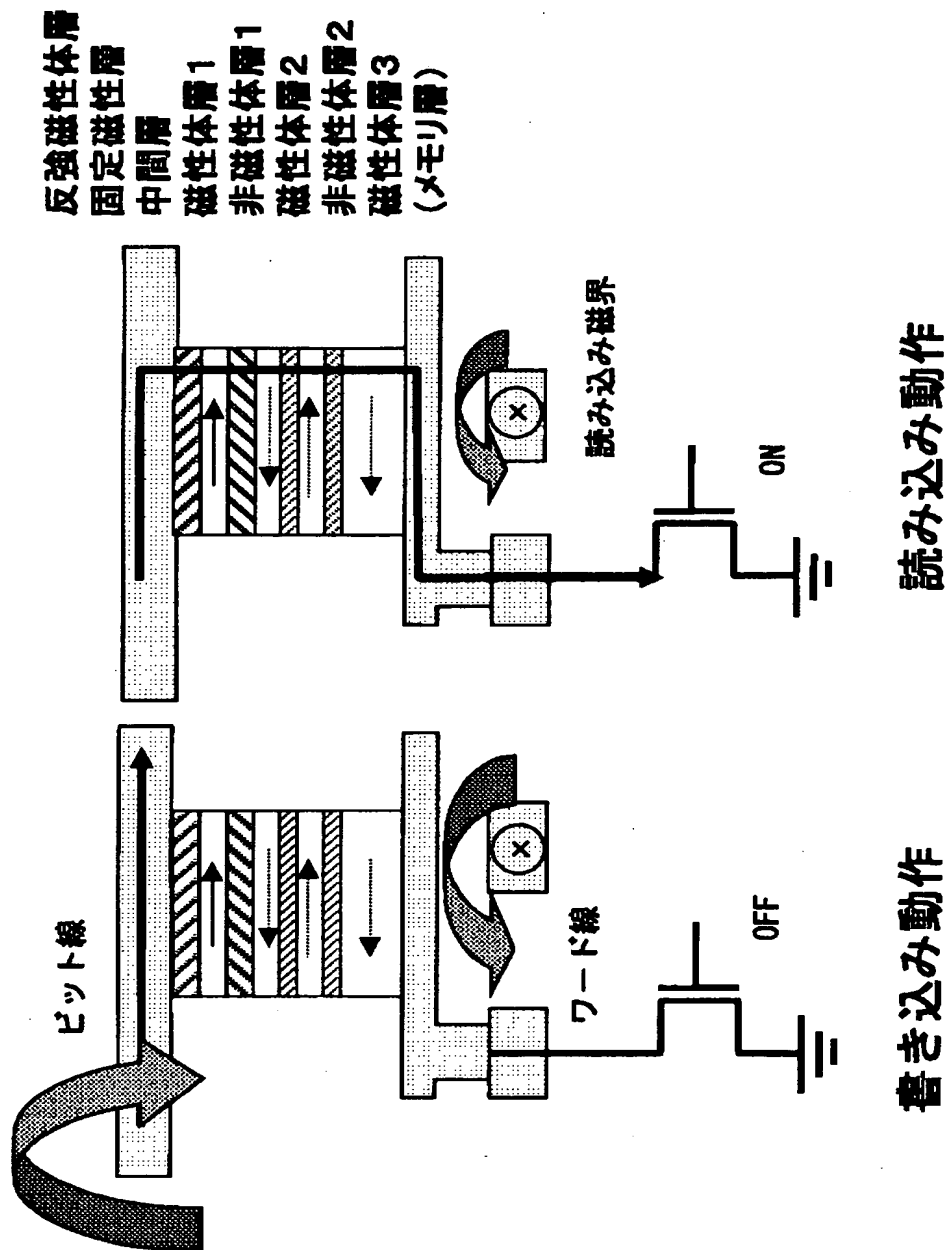




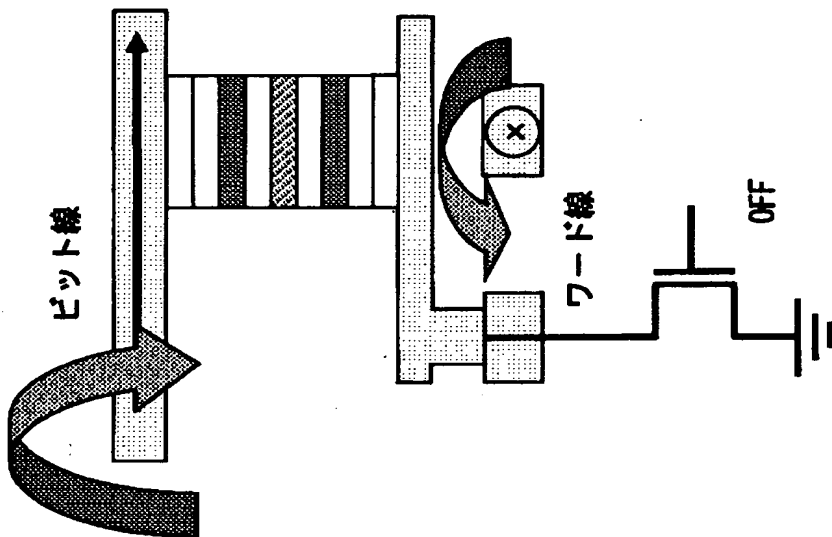
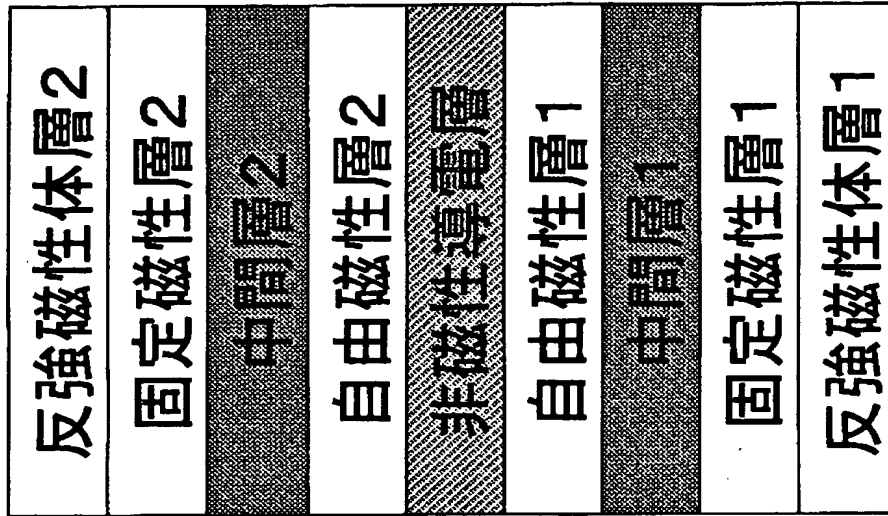
【図 1 6】



【図 17】



【図 1 8】



書き込み動作

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気抵抗メモリ素子の高MR化と低抵抗化の増大および耐熱処理性の向上。

【解決手段】 少なくとも1層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも1つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しやすい自由磁性層であり、前記自由磁性層が、少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、かつ電流が流れる素子面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗メモリ素子である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
氏 名 松下電器産業株式会社